



Sistemas de almacenamiento Termoquímico para energía solar concentrada

Tesis presentada para optar al título de Doctor por:

Beatriz Sarrión Aceytuno

Directores:

Dr. Luis Allan Pérez Maqueda

José Manuel Valverde Millán

Tutor:

Dr. Luis Allan Pérez Maqueda

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMSE-CSIC)

Universidad de Sevilla

Sevilla, 2018

Resumen

En una central térmica convencional se utilizan combustibles fósiles para producir vapor de agua que se expande en una turbina dando lugar a trabajo mecánico de acuerdo con el ciclo de Rankine. Mediante un generador, el trabajo mecánico es transformado en energía eléctrica. En la central de energía solar concentrada, se utiliza la energía del sol mediante un campo de heliostatos o colectores cilíndricos parabólicos para concentrar la radiación y producir el vapor. A día de hoy, España es el país del mundo con mayor cantidad de centrales de energía solar concentrada en funcionamiento, existiendo numerosas empresas españolas que son líderes mundiales en la construcción y explotación de dichas plantas por todo el mundo. Una ventaja importante de la tecnología de torre central de energía solar concentrada es la posibilidad de utilizar sistemas de almacenamiento térmico de la energía para producir electricidad, incluso cuando no hay radiación solar. En este sentido, existen plantas comerciales como la de Gemasolar en Fuentes de Andalucía (Fuentes de Andalucía, Sevilla) que usa sales fundidas (una mezcla de nitratos alcalinos) para almacenar el calor, siendo capaz de generar electricidad hasta 15 horas sin necesidad de radiación. El uso de sales conlleva problemas tales como el elevado coste de estas sales, la necesidad de mantenerlas a una temperatura mínima para evitar la congelación, su carácter corrosivo, o su limitación de temperatura máxima por problemas de degradación térmica de las mismas.

En esta tesis se abordará el uso de reacciones en estado sólido para realizar el almacenamiento de energía térmica. Se propone el uso de la reacción reversible de calcinación-carbonatación de la caliza para este propósito, la cual ha sido muy estudiada para su utilización en sistemas de captura de CO₂. Esta tecnología se conoce con el término inglés *Calcium-looping*. Su utilización para almacenamiento termoquímico de energía solar es novedosa y es necesario establecer las condiciones óptimas de trabajo de acuerdo con la reactividad del CaO para determinar la eficiencia de la reacción cuando se somete a sucesivos ciclos de calcinación-carbonatación.

Concretamente, se estudia el efecto que provoca en carbonatos naturales el uso de He en el calcinador en condiciones de CaL en plantas CSP para almacenamiento termoquímico de energía. Debido a la alta conductividad térmica del He y la buena difusividad del CO₂ en este gas, se reduce la temperatura de calcinación, lo que haría

posible el uso de receptores solares relativamente baratos basados en aleaciones metálicas, y aumenta la velocidad de calcinación. Asimismo, se pone de manifiesto en esta tesis la importancia de las condiciones de operación a las que se somete un mismo material.

En esta tesis doctoral también se ha estudiado el efecto que tiene el tamaño de partícula de carbonatos naturales en el proceso de integración del CaL en plantas CSP. Este estudio es importante debido a que el tamaño de partícula juega un papel relevante en los procesos industriales basados en lechos fluidizados circulantes (CFB) que dependen de la eficiencia de los ciclones para la separación de las partículas de las corrientes de gas. Otro fenómeno importante que podría limitar las reacciones gas-sólido con respecto al tamaño de partícula es la obstrucción de poros si el tamaño de poro no es suficientemente grande y las condiciones de carbonatación conducen a una acumulación muy rápida de una capa gruesa de CaCO_3 en la superficie de las partículas de CaO . Por tanto, todo ello se ha estudiado en esta tesis en diferentes carbonatos naturales con diferente granulometría tanto en condiciones de captura de CO_2 como de almacenamiento de energía, para ver si el comportamiento multicíclico pudiera estar relacionado con la microestructura de éstos.

De acuerdo con las simulaciones recientes del proceso de integración del CaL en plantas CSP, la conversión termoeléctrica mejoraría en condiciones de ciclo cerrado de CO_2 a medida que aumenta en el carbonatador la presión de CO_2 y la temperatura. En esta tesis, se estudia cómo afecta experimentalmente a los materiales utilizados la presión y temperatura en el carbonatador para el almacenamiento termoquímico de energía en plantas CSP. Estas condiciones se han estudiado en un sistema termogravimétrico a presión diseñado y puesto en marcha en nuestro laboratorio.

Por último, se estudia la actividad multicíclica de precursores naturales de CaO y de dos materiales compuestos (mezclas $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6/\text{CaCO}_3$ y $\text{ZrO}_2/\text{CaCO}_3$), en condiciones de ciclo cerrado de CO_2 en el que tanto la calcinación como la carbonatación se llevarían a cabo en flujo de CO_2 puro. Esto evita el uso de membranas separadoras de gases, aunque se necesitan altas temperaturas para alcanzar la calcinación total del CaCO_3 en CO_2 puro, afectando a la actividad del CaO regenerado en cada ciclo. Las mezclas estudiadas se prepararon mediante moliendas con molino de bolas, que es una técnica escalable para la producción de altas cantidades de material según se requiera a escala comercial.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Cambio climático, emisiones de CO ₂ y energías renovables.....	1
1.1.1. Energías renovables.....	4
1.1.2. Energía solar.....	5
1.2. Almacenamiento de energía.....	9
1.2.1. Tecnologías de almacenamiento térmico (TES).....	10
1.2.1.1 Sistemas de almacenamiento térmico por calor latente.....	10
1.2.1.2 Sistemas de almacenamiento térmico por calor sensible.....	14
1.2.1.3 Sistemas de almacenamiento termoquímico.....	15
1.3. Calcium Looping.....	18
1.3.1 Calcium Looping para captura y almacenamiento de CO ₂ (CaL-CCS).....	19
1.3.1.1 Cinética de la carbonatación y la calcinación.....	25
1.3.1.2 Pretratamientos térmicos y mecánicos.....	36
1.3.1.3 Preparación de materiales basados en Ca.....	41
1.3.2 Calcium Looping para almacenamiento termoquímico de energía solar concentrada (CaL-CSP).....	47
1.3.2.1 CaL con calcinaciones en Helio para almacenamiento termoquímico de energía solar concentrada (CaL-CSP-He).....	52

1.3.2.2 CaL mediante ciclo cerrado de CO ₂ para almacenamiento termoquímico de energía solar concentrada (CaL-CSP-CO ₂).....	54
1.3.2.3 CaL en ciclo cerrado de CO ₂ y presión para almacenamiento termoquímico de energía solar concentrada (CaL-CSP-CO ₂ -P)	55
1.4. Referencias.....	58
2. OBJETIVOS.....	73
3. RESUMEN GLOBAL DE LOS RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	75
3.1 Actividad multicíclica de la caliza y la dolomita natural para almacenamiento de energía termoquímica en energía solar concentrada.....	76
3.2 Almacenamiento a gran escala de energía solar a alta temperatura usando minerales naturales.....	85
3.3 Efecto de la presión sobre la actividad multicíclica de los carbonatos naturales y un composite de Ca/Zr para el almacenamiento de energía en una planta CSP.....	95
3.4 Influencia de las condiciones de CaL en el rendimiento de materiales naturales y sintéticos basados en calcio para el almacenamiento de energía.....	109
3.5 Referencias.....	125
4. CONCLUSIONES GENERALES.....	129
4.1 Actividad multicíclica de la caliza y la dolomita natural para almacenamiento de energía termoquímica en energía solar concentrada.....	129

4.2 Almacenamiento a gran escala de energía solar a alta temperatura usando minerales naturales.....	129
4.3 Efecto de la presión sobre la actividad multicíclica de los carbonatos naturales y un composite de Ca/Zr para el almacenamiento de energía en una planta CSP.....	130
4.4 Papel de las condiciones de CaL en el rendimiento de materiales naturales y sintéticos basados en calcio para el almacenamiento de energía.....	131
5. ANEXOS.....	133
I. On the Multicycle Activity of Natural Limestone/Dolomite for Thermochemical Energy Storage of Concentrated Solar Power.....	135
II. Large-scale high-temperature solar energy storage using natural minerals.....	143
III. Pressure Effect on the Multicycle Activity of Natural Carbonates and a Ca/Zr Composite for Energy Storage of Concentrated Solar Power.....	151
IV. Role of Calcium Looping conditions on the performance of natural and synthetic Ca-based materials for energy storage.....	161

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Cambio climático, emisiones de CO₂ y energías renovables

En la segunda mitad del siglo XVIII se inició la Primera Revolución Industrial, conocida como uno de los hechos históricos más importantes en la Historia de la Humanidad desde la época Neolítica. Comenzó en Inglaterra, produciéndose una serie de cambios en la industria que permitió el crecimiento económico sostenido de los países a nivel mundial. Entre sus principales innovaciones tecnológicas, destacaron el uso de la energía hidráulica y un nuevo método de hilado (lanzadera volante de J.Kay) que permitió aumentar la producción de tejidos. Sin embargo, el gran invento de esta Primera Revolución Industrial fue la máquina de vapor, tecnología que recurría a la quema de ciertas cantidades de carbón para hervir el agua con el calor generado, produciéndose así su vaporización. Ese vapor era capturado y dirigido para alimentar una serie de elementos que ponían en marcha la máquina.

Fue entonces cuando el empleo de combustibles fósiles (carbón, petróleo, gas natural) adquirió protagonismo como fuente de energía térmica. El uso de éstos llevó a un aumento de gases de efecto invernadero (H₂O, CO₂, N₂O, CH₄, CFC y O₃) en la atmósfera. Se denominan gases de efecto invernadero (GEI) a los gases que están presente en la atmosfera, ya sea de forma natural o producida por el hombre, cuya presencia contribuyen al efecto invernadero [1].

El efecto invernadero se origina cuando la radiación infrarroja es absorbida, generando un aumento en la temperatura media del planeta. Este calentamiento es vital para que sea posible la vida, ya que, de no ser así, la temperatura media alcanzaría los -19 °C [2, 3], siendo inexistente por tanto la vida tal y como la conocemos actualmente.

El problema radica en el incremento de las emisiones de dichos gases a la atmósfera, ya que, al aumentar la concentración de estos gases, menor calor se podrá escapar de la atmósfera y, por tanto, aumenta la temperatura media del planeta. El aumento en concentración de estos gases ha provocado una peligrosa alteración

composicional en la atmósfera, que se conoce como cambio climático. Esto desemboca en numerosos problemas que afectan a la salud del ser humano y al medioambiente.

Entre los gases de efecto invernadero, el CO₂ abarca dos tercios de estos gases procedentes principalmente de las emisiones del sector de la energía. El mayor problema es que una vez liberado el CO₂, se tardará muchos años en rebajar esa concentración. La **figura 1.2** muestra que en el año 2017 se ha registrado un máximo histórico en cuanto a las emisiones de CO₂ proveniente del sector de la energía. Se observa cómo del 2016 al 2017, estas emisiones han aumentado un 1,4 %, sumando un total de 32,5 gigatoneladas (Gt) de CO₂ [4, 5]. Este aumento es llamativo debido a que desde el 2014, las emisiones de CO₂ se habían mantenido estables. El aumento, es debido especialmente a los países con una economía muy desarrollada. Sin embargo, países como son Estados Unidos, Reino Unido, México y Japón tuvieron una caída en cuanto a emisiones de dicho gas. Esto se relaciona con un crecimiento en el uso de energías renovables.

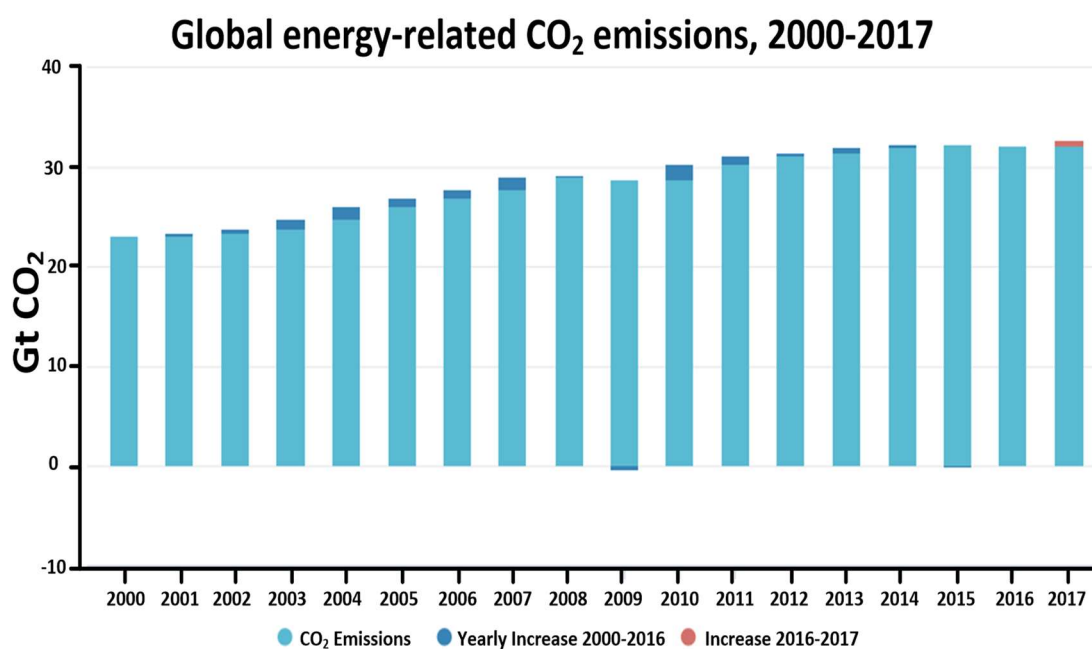


Figura 1.2. Emisiones anuales de CO₂ (GtCO₂) debido a la quema de combustibles fósiles globales para la producción de energía desde el año 2000 hasta 2017. Los datos han sido obtenidos de la AIE sobre el CO₂.

Según la Organización Meteorológica Mundial (OMM), el rápido aumento del nivel de la concentración de CO₂ en la atmósfera podría poner en marcha cambios irreparables en el clima. Llegados a esta situación, existe la necesidad de adoptar medidas efectivas para hacer frente al cambio climático.

En 1988 se creó el Grupo Intergubernamental sobre el Cambio Climático (IPCC, por sus siglas en inglés) [6], donde los gobiernos pusieron en marcha la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (UNFCCC, por sus siglas en inglés) [7], adoptada en Mayo de 1992 y que entró en vigor en 1994. Su objetivo principal es perseguir el compromiso internacional para lograr una estabilización de las concentraciones de gases de efecto invernadero en la atmósfera, y poner en marcha estrategias conjuntas para enfrentarse al cambio climático.

Esta Convención fue ratificada por la Conferencia de las Partes (COP) [8], formada actualmente por 196 estados. La labor fundamental de la COP es evaluar los efectos de las medidas adoptadas por las Partes y sus progresos según los objetivos fijados en la Convención, según los inventarios de emisiones presentados por éstos. En 1997, los gobiernos acordaron incorporar medidas más enérgicas y jurídicamente vinculantes al tratado, formándose así el Protocolo de Kioto [7]. En este Protocolo (que entró en vigor en 2005), los países industrializados se comprometían a reducir entre 2008 y 2012 sus emisiones de gases de efecto invernadero un 5 %, tomando como referencia los niveles de 1990. La primera COP fue en 1995 y desde entonces, las emisiones de gases de efecto invernadero, y en concreto de CO₂, han aumentado siendo la concentración de dicho gas en la atmósfera de 411.24 ppm en 2018 [9], mientras que en los inicios de la Revolución Industrial era de 278 ppm.

El primer acuerdo universal de la historia de las negociaciones climáticas se celebró recientemente (finales 2015) en París y entrará en vigor en 2020 [10]. Este acuerdo tiene como meta obligatoria que el aumento de la temperatura media en la Tierra se mantenga a final de siglo lo más alejado posible de 2 °C respecto a los niveles preindustriales e incluso intentar dejarlo en 1,5 °C. Este acuerdo, no incluye reducciones específicas de gases de efecto invernadero para cada país, a diferencia de lo que ocurrió en el Protocolo de Kioto, donde muchos países decidieron no ratificarlo debido a las diferentes exigencias para cada país. En la COP21, se permite que cada país decida unilateralmente cómo serán sus reducciones de emisiones. Para el cumplimiento de estas

reducciones, se formó las Contribuciones Previstas y Determinadas a Nivel Nacional (INDC). Las INDC serán determinadas por los países de acuerdo a sus circunstancias nacionales y proporcionarán información sobre el nivel de ambición nacional en la reducción de gases de efecto invernadero y cómo esta contribuye al objetivo último de la UNFCCC. El Acuerdo de París pide a todos los países revisar sus Contribuciones Nacionales cada cinco años a partir del 2020; sin opción a reducir sus objetivos y se les anima al incremento de su ambición. Suiza, por ejemplo, se compromete a disminuir al 50 % sus emisiones por debajo de los niveles de 1990 para 2030; la Unión Europea, reducirá un 40 % sus emisiones con respecto a los niveles alcanzados en 1990 antes del 2030; Noruega, reducirá en 40 % sus emisiones al 2030, comparado con los niveles alcanzados en 1990; Estados Unidos, reducirá entre el 26 % y 28 % sus emisiones hacia el 2025 frente al nivel alcanzado en el 2005; Rusia, pretende reducir entre el 20 % y 25 % de sus emisiones de gases de efecto invernadero hacia el 2030, con relación a los niveles alcanzados en 1990.

1.1.1. Energías renovables

El uso de energías renovables es esencial para cumplir las expectativas en cuanto a la reducción en las emisiones de gases de efecto invernadero. Además, contribuyen a disminuir el consumo de recursos fósiles [11, 12].

Las energías renovables son fuentes de energía limpias, inagotables y se regeneran a partir de medios naturales. Los diferentes tipos de energías renovables que existentes son: eólica, geotérmica, hidroeléctrica, mareomotriz, solar, undimotriz, biomasa y biocarburentes. En comparación con los combustibles fósiles, presentan infinidad de ventajas, pero la más importante es la ausencia de emisiones de gases contaminantes que provoquen o aumenten el efecto invernadero, no contribuyendo por tanto al cambio climático. Además, sus costes son más bajos mientras que los costes de los combustibles fósiles tienden a subir debido a la progresiva escasez de éstos. Debido al aumento de la demanda energética producido por el desarrollo demográfico y tecnológico, las energías renovables han cobrado mucho interés, con el objetivo de asegurar el suministro eléctrico sin dependencia energética con otros países que usualmente desembocan en conflictos políticos y enfrentamientos armados.

En 2017, las energías renovables protagonizaron el mayor crecimiento como fuente de energía, llegando a acumular un cuarto de la demanda mundial [13]. China y Estados Unidos lideraron este crecimiento sin precedentes, aportando alrededor del 50 % del aumento en la generación de electricidad a partir de energías renovables, seguido por la Unión Europea (8 %), India (6 %) y Japón (6 %) [13]. La energía eólica representó la mayor parte del crecimiento total de las energías renovables, con un 36 %, seguido de la energía solar fotovoltaica (27 %), la energía hidroeléctrica (22 %) y la bioenergía (12 %) [13]. Aunque las energías renovables crecieron rápidamente en 2017, el ritmo de implementación no alcanza el nivel necesario para cumplir los objetivos climáticos mundiales en el Escenario de Desarrollo Sostenible de la AIE [14, 15]. La intensidad de las emisiones de carbono en 2017 mejoró en menos de un tercio de lo que se necesitaría para cumplir con la transición global hacia los objetivos climáticos.

1.1.2 Energía solar

Entre todos los recursos renovables, la energía solar muestra prometedores resultados debido a las grandes cantidades de flujo de radiación solar que llega a la Tierra. La radiación solar global proyectada sobre la superficie de la Tierra se puede dividir en las radiaciones directa y difusa, y la parte directa se puede concentrar para lograr una iluminación mucho más alta. Existen principalmente dos tecnologías diferentes para la generación de energía eléctrica a partir de energía solar, la fotovoltaica (PV) y la solar concentrada (CSP).

La tecnología fotovoltaica, utiliza células fotovoltaicas, constituidos por materiales semiconductores, para convertir directamente la radiación solar en energía eléctrica mediante el efecto fotoeléctrico. Este proceso se consigue con algunos materiales que tienen la propiedad de absorber fotones y emitir electrones, siendo el silicio el material más utilizado. Cuando estos electrones libres son capturados, el resultado es una corriente eléctrica que puede ser utilizada como electricidad. Estas células son conectadas en serie o paralelo formando un panel solar que se encarga de suministrar la tensión y la corriente según la demanda energética.

La tecnología de energía solar concentrada, utiliza espejos o lentes para concentrar la radiación solar y generar suficiente calor para la producción de vapor y su posterior

expansión en una turbina generando trabajo mecánico de acuerdo con el ciclo de Rankine. Este trabajo es transformado, mediante un generador, en energía eléctrica.

La tecnología CSP generalmente se clasifica según el tipo de sistema que utilice para concentrar la radiación solar. Estos tipos de concentradores, *figura 1.5*, producen diferentes temperaturas máximas con sus correspondientes eficiencias termodinámicas, debido a las diferencias en la forma en que ellos siguen al sol y enfocan la luz. Los sistemas que emplean se puede clasificar en [16-21]:

- ❖ **Concentradores cilindro-parabólicos:** los reflectores (de sección parabólica) se encuentran alineados de manera que los rayos solares reflejados son concentrados sobre el foco de la parábola. En dicho foco se sitúa un tubo que contiene el fluido al que se le transfiere el calor. El reflector sigue al sol durante las horas diurnas en un solo eje. El fluido de trabajo es calentado a una temperatura entre 150–350 °C. Estos sistemas son los más desarrollados dentro de la tecnología CSP. Solana, en EE.UU., es la planta solar de CSP de mayor tamaño con tecnología cilindro-parabólica en el mundo (280 MWt), permitiendo hasta 6 horas de almacenamiento de energía térmica mediante sales fundidas, permitiendo producir electricidad durante los periodos nublados y tras la puesta de sol.
- ❖ **Concentradores Fresnel lineal:** consta de varias filas de espejos delgados y planos que concentran la luz del sol sobre tubos, dentro de los cuales se bombea el líquido de trabajo. Los espejos planos permiten mayor superficie reflectante en la misma cantidad de espacio que la de un reflector parabólico. Este tipo de sistema es más barato que los reflectores parabólicos. Los reflectores Fresnel tienen una gran variedad de tamaños y llegan a temperaturas de 450 °C.
- ❖ **Placas de receptor central:** el conjunto de espejos (heliostatos) son distribuidos convenientemente y orientados en una superficie extensa en torno a una torre con el objeto de reflejar la radiación solar. Los heliostatos se mueven de forma independiente para reflejar con mayor eficacia los rayos solares que les llegan y los concentran sobre un blanco colector situado en la parte superior de una torre a más de 100 metros de altura. El receptor transforma la radiación concentrada en calor, que es suministrado a un fluido (aceite, agua, sales fundidas o un gas) que se encuentra en su interior para impulsar turbinas que se encuentran conectadas a generadores que producen electricidad [22]. Las primeras plantas CSP de torre

central comerciales construidas a escala comercial fueron la PS10 (11 MWe) y PS20 (20 MWe) por Abengoa Solar en Sevilla. Estas plantas utilizan el calor directamente en la producción de vapor de agua, que es almacenado en tanques a alta presión y de donde es conducido a una turbina a vapor para la generación de corriente eléctrica, alcanzando una autonomía de 1 hora. La primera planta CSP con tecnología de receptor de torre y almacenamiento térmico, utilizando una mezcla de sales fundidas (NaNO_3 , y KNO_3), fue la planta Gemasolar (19.9 MWe) que opera desde 2011 en Fuentes de Andalucía (Sevilla). El almacenamiento de calor en el tanque de sales calientes consigue una autonomía de generación eléctrica de hasta 15 horas sin radiación solar, estas sales solares son utilizadas debido a su alta densidad energética.

- ❖ **Concentradores disco-parabólicos o discos Stirling:** este sistema consta de un reflector parabólico que concentra la luz solar en un receptor. Para proporcionarle movimiento y poder seguir la radiación solar en cada momento, consta de un sistema de soporte. El reflector sigue al Sol en dos ejes. El fluido caloportador (aceite, agua, sales fundidas o un gas) de trabajo que circula por el interior de los discos es calentado entre 250-700 °C. Este fluido se utiliza para refrigerar el receptor y transportar el calor al bloque de potencia. Allí este calor se utiliza para mover un ciclo térmico convencional (turbina de vapor, de gas o motor Stirling) para generar electricidad. Los sistemas de disco parabólico proporcionan una alta eficiencia, entre el 30 y el 40 %, y su naturaleza modular les proporciona escalabilidad.

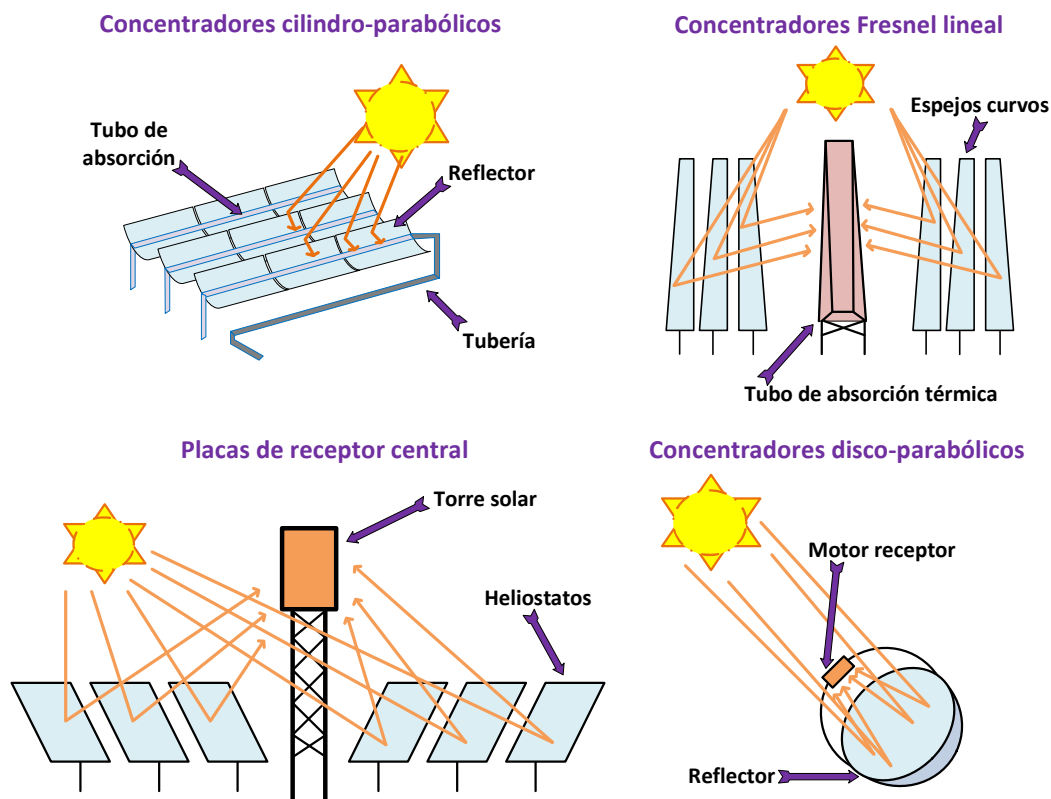


Figura 1.5. Tipos de sistemas que se utilizan para concentrar la radiación solar en centrales de energía solar concentrada (CSP).

España y EE.UU., entre los años 2010 y 2014, fueron los que más capacidad CSP agregaron en el mundo, con un total de 3,7 GW. Según el informe anual de la Agencia Internacional de Energías Renovables (Irena) [23], la capacidad global de producción de energía solar termoelectrica (CSP) alcanzó los 4,95 GW a finales del 2017, siendo de nuevo España (2,31 GW) y los Estados Unidos (1.76 GW) los mayores contribuyentes, representando alrededor del 80 % de la capacidad global de CSP. Sudáfrica (300 MW), India (229 MW), Marruecos (180 MW) y los Emiratos Árabes Unidos (100 MW) instalaron 100 MW o más de capacidad en plantas CSP. La planta Xina de 100 MW en Pofadder, Sudáfrica, fue la única instalación termosolar que inició operaciones comerciales en 2017. En los próximos años, se prevé que la capacidad global de CSP aumente significativamente. China planea agregar 5GW para el año 2020, y a finales de este año (2018) se prevé la entrada en operación de la planta Shouhang Dunhuang (100 MW). Además, posee 16 plantas en construcción, desarrollo o planificadas. Este año (2018) se prevé que las plantas Noor 2 (200 MW) y Noor 3 (150 MW) de Marruecos

empiecen a producir electricidad en su red eléctrica nacional. Otro ejemplo es Australia, que está a punto de comenzar la construcción del proyecto Aurora (150 MW) y Dubai la cuarta fase del Parque Solar Mohammed bin Rashid Al Maktoum (700 MW). Según la predicción de la Agencia Internacional de Energía (AIE), la capacidad instalada global de CSP alcanzará 261 GW en 2030 [24]. Aproximadamente la mitad de las plantas CSP (47%) actualmente en operación integran un sistema de almacenamiento. En los últimos años, se ha producido un aumento notable en el uso de sistemas de almacenamiento para plantas CSP en debido a la necesidad de almacenar la energía para que sean económicamente competitivas con respecto a otras tecnologías de producción de electricidad [25].

1.2 Almacenamiento de energía

Se entiende por almacenamiento de energía a los procesos que se llevan a cabo para conservar cualquier tipo de energía recogida, en cualquier estado físico, para luego poder disponer de ella según sea necesario y con la menor pérdida de energía posible. Los sistemas de almacenamiento de energía tienen como objetivo mejorar la eficiencia energética y ayudar al desarrollo de las energías renovables contra el cambio climático. El almacenamiento de energía cobra un mayor interés con el uso progresivo de las energías renovables, debido a que la mayoría de ellas, y especialmente la eólica y la fotovoltaica, sean de naturaleza intermitente y no programables. El proceso que se lleva a cabo para el almacenamiento de energía y su posterior uso según la demanda consta de tres pasos, *figura 1.7*. En el primer paso, llamado periodo de carga, se absorbe la energía. El segundo paso consiste en el almacenamiento de la energía, el cual puede ser prolongado en el tiempo, tanto en forma de electricidad como de calor. Por último, el tercer paso sería el periodo de descarga, cuando se produce el suministro de potencia o energía a la red según demanda. Gracias a este almacenamiento de energía, el problema que presentan las energías renovables, debido a su intermitente disposición, se vería subsanado ya que se conseguiría crear un puente temporal o espacial entre la demanda y el suministro de energía, reduciendo así las fluctuaciones en la curva de demanda energética que se observaba en la *figura 1.6*. Con esto, se podría controlar el ritmo de producción y abriría paso al uso de las energías renovables, ya que el único inconveniente que podían presentar, su naturaleza intermitente, sería eliminado [26].

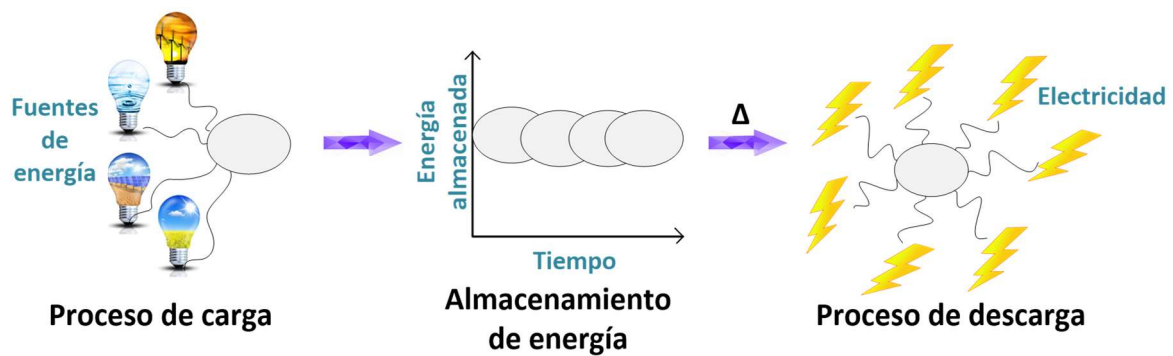


Figura 1.7. Pasos para llevar a cabo la obtención, almacenamiento y liberación de energía según la demanda energética.

Las diferentes tecnologías de almacenamiento de energía que existen actualmente se pueden clasificar según el grado de madurez en el que se encuentran. Podemos diferenciar dos grupos, las que se encuentran en vías de desarrollo y los que ya están implantados comercialmente. Entre los que se encuentran en desarrollo, destacan las pilas de combustible, el almacenamiento de hidrógeno y el almacenamiento térmico. Las que actualmente están implantadas son las centrales hidroeléctricas reversibles, el almacenamiento de aire comprimido, los volantes de inercia, las baterías, el almacenamiento magnético y los super-condensadores.

1.2.1 Tecnologías de almacenamiento térmico (TES)

Dentro de las tecnologías de almacenamiento de energía que se encuentran en desarrollo, nos centraremos en el estudio del almacenamiento térmico (TES, *Thermal Energy Storage*). Existen tres tipos de TES, sistemas de almacenamiento por calor sensible, por calor latente y termoquímico [27-29].

1.2.1.1 Sistemas de almacenamiento térmico por calor sensible

De los sistemas TES, el almacenamiento de energía por calor sensible es el método más simple. Este sistema se basa en almacenar o liberar energía a través de realizar calentamientos o enfriamientos a un material, ya sea líquido o sólido, que tenga la capacidad de almacenar o liberar energía a través de una interacción de transferencia de

calor. El sistema de calor sensible utiliza la capacidad calorífica y el cambio de temperatura del material de almacenamiento durante el proceso de carga y descarga. Durante el proceso de absorción de energía térmica, no hay cambio de fase y los materiales experimentan un aumento en la temperatura, *figura 1.8*. La cantidad de calor almacenado depende de la capacidad calorífica del medio, el cambio de temperatura y la cantidad de material de almacenamiento [30]. La cantidad de calor almacenado, Q , se obtiene a partir de la *ecuación 1.1* [31]:

$$Q = m \cdot C_p \cdot \Delta T \quad (1.1)$$

donde m , expresada en kg, y C_p , expresada en $J/(kg \cdot K)$, corresponden a la masa y a la capacidad calorífica del material de almacenamiento, respectivamente. ΔT , expresado en $^{\circ}C$, es la diferencia de temperatura antes y después del almacenamiento.

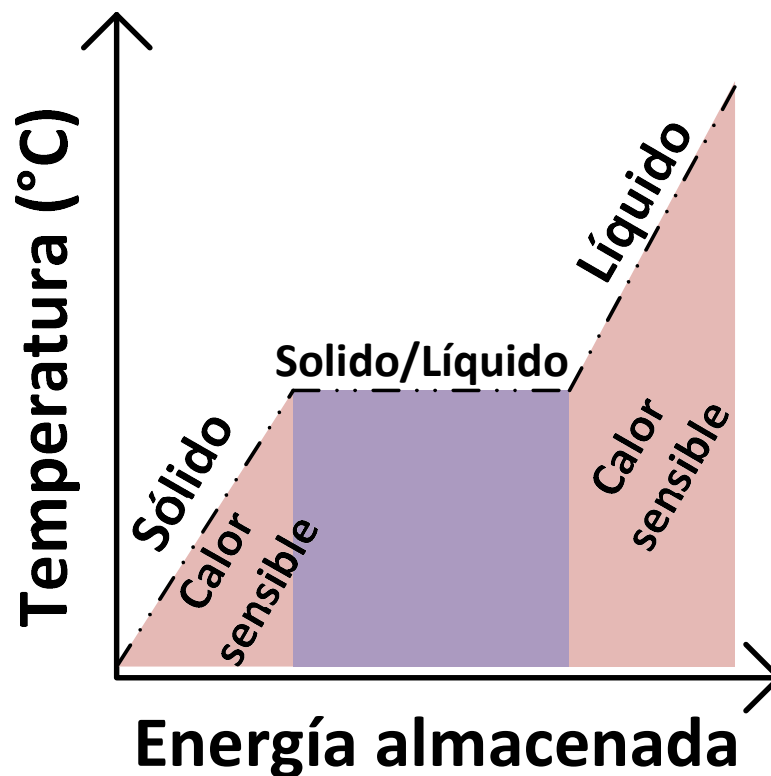


Figura 1.8. Esquema para almacenamiento térmico por calor sensible.

Algunos ejemplos de los materiales que se utilizan para almacenar energía por calor sensible son: agua, aire, petróleo, salmuera, hormigón, arena, tierra, sales fundidas o rocas. La **tabla 1.1** muestra los materiales más utilizados para almacenamiento por calor sensible y sus propiedades [32, 33]. El material de almacenamiento de calor más conocido y utilizado, así como el más barato y no tóxico, es el agua, que tiene aplicaciones residenciales e industriales. En la tabla se puede observar que el agua es el mejor líquido debido a su alto calor específico. Sin embargo, por encima de 100 °C, se usan aceites, sales fundidas y metales líquidos. Para aplicaciones de calentamiento de aire, se utilizan las rocas como materiales de almacenamiento [34].

Medium	Fluid Type	Temperature Range (°C)	Density (kg/m ³)	Specific Heat (J/(kg·K))
Sand	-	20	1555	800
Rock	-	20	2560	879
Brick	-	20	1600	840
Concrete	-	20	2240	880
Granite	-	20	2640	820
Aluminium	-	20	2707	896
Cast iron	-	20	7900	837
Water	-	0–100	1000	4190
Caloria HT43	Oil	12–260	867	2200
Engine oil	Oil	≤160	888	1880
Ethanol	Organic liquid	≤78	790	2400
Propane	Organic liquid	≤97	800	2500
Butane	Organic liquid	≤118	809	2400
Isotunaol	Organic liquid	≤100	808	3000
Isopentanol	Organic liquid	≤148	831	2200
Octane	Organic liquid	≤126	704	2400

Tabla 1.1. Lista de materiales sólido-líquido seleccionados para el almacenamiento de calor sensible [32, 33].

Las sales fundidas son actualmente los materiales de almacenamiento de energía térmica más utilizados en plantas CSP. Son baratos y poseen una alta capacidad calorífica y densidad de almacenamiento de energía. A diferencia del agua, las sales fundidas funcionan a temperaturas superiores a 400 °C, y presentan una menor presión de vapor. Su funcionamiento a alta temperatura, conlleva una mayor eficiencia del ciclo de Rankine. Actualmente, algunas plantas de demostración de CSP se encuentran en

operación en todo el mundo incorporando almacenamiento térmico de energía para generar electricidad en ausencia de irradiación solar directa [35]. La irradiación solar directa que llega es utilizada para calentar un fluido de transferencia de calor (HTF) que generalmente consiste en una mezcla de sales fundidas (normalmente mezcla de sales de nitrato, principalmente nitrato de sodio, NaNO_3 , y nitrato de potasio, KNO_3 , en una proporción 60/40, conocida como “sal solar”) con alta capacidad calorífica [16, 36-40]. La sal solar se lleva a un tanque de sales calientes, donde la energía se almacena en forma de calor sensible con una densidad de energía cercana a $0,8 \text{ GJ/m}^3$ [41]. Estas instalaciones que utilizan sales fundidas, presentan serios problemas que dificultan la competitividad de la CSP con almacenamiento de energía como calor sensible si se compara con las centrales eléctricas de carbón. Entre los inconvenientes que presentan, se puede destacar:

- Temperatura de descomposición cercana a los $600 \text{ }^\circ\text{C}$, ya que en dichas plantas las temperaturas de operación son muy superiores. Esto, no permite lograr eficiencias termoeléctricas suficientemente altas en comparación con las centrales eléctricas implantadas con combustibles fósiles [42, 43].
- Las sales solares presentan un alto punto de solidificación, entre 120 y $220 \text{ }^\circ\text{C}$, lo que hace necesario mantenerlas a temperaturas superiores a estos valores [44]. Esto provoca importantes pérdidas de calor, ya que las plantas con tecnología CSP se sitúan especialmente en zonas desérticas, donde durante las horas nocturnas la temperatura alcanza valores muy bajos.
- Son muy corrosivas, lo que requiere disponer de una instalación con materiales costosos para el transporte y el almacenamiento de éstas.

Actualmente se emplean sales solares cuyo calor sensible permite producir energía durante la noche [16, 45], pero hay una constante búsqueda de alternativas capaces de competir contra las energías tradicionales [19, 46-48].

1.2.1.2 Sistemas de almacenamiento térmico por calor latente

El calor latente implica el cambio de fase de una sustancia a una temperatura fija, *figura 1.9*. Los materiales de almacenamiento de calor latente, también son conocidos como materiales de cambio de fase (PCM). En estos sistemas, la energía es almacenada cuando se produce el cambio de fase, ya sea de fusión, evaporación o cristalización. Los materiales de almacenamiento de calor latente suelen ser útiles en un rango de temperatura pequeño [49]. La energía almacenada, Q , a partir de calor latente se obtiene a partir de la *ecuación 1.2*:

$$Q = m \cdot L \quad (1.2)$$

donde m es la masa del material utilizado, expresada en kg y L es el calor latente expresado en kJ/kg.

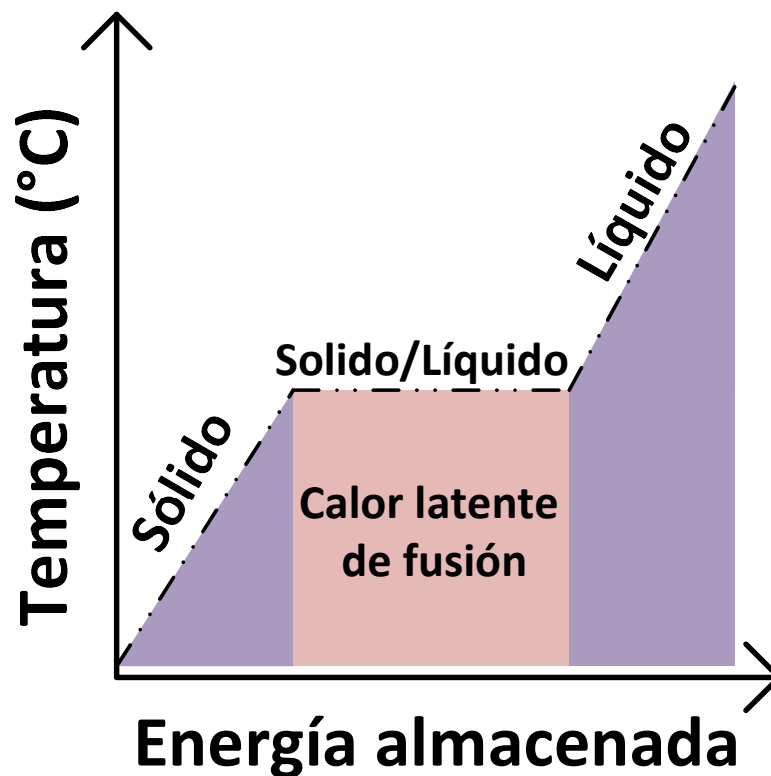


Figura 1.9. Esquema para almacenamiento térmico por calor latente.

El cambio de fase más utilizado para este tipo de almacenamiento térmico es el de sólido-líquido. Esto es debido a la mayor diferencia que existe en volumen al pasar un material de líquido a gas. Este aumento drástico de volumen, dificulta su aplicación a pesar del mayor calor latente de estos procesos [50]. En cuanto al cambio de fase sólido-sólido (cristalización) presentan bajo calor latente en comparación con los materiales de almacenamiento de calor latente sólido-líquido [50]. A diferencia del método de almacenamiento de calor sensible, el método de almacenamiento de calor latente proporciona una densidad de almacenamiento mucho mayor, con una mínima variación de temperatura entre el almacenamiento y la liberación de calor [51]. Estos materiales, presentan una alta densidad de almacenamiento, reduciendo el volumen de los recipientes TES, lo que reduce su superficie externa y minimiza la pérdida de calor. Entre los requisitos que debe presentar para llevar un almacenamiento de energía eficiente, destaca poseer un alto calor latente, una alta conductividad térmica [51], ser químicamente estables, baratos, no tóxicos y no corrosivos. Los materiales más utilizados se dividen según sean orgánicos (parafina, ácidos grasos, alcoholes, glicoles) o inorgánicos (sales, sales hidratadas, metales, aleaciones de metales, eutécticos).

1.2.1.3 Sistemas de almacenamiento termoquímico

En este caso, los sistemas hacen uso de una reacción reversible, *ecuación 1.3*, para el almacenamiento de calor termoquímico, TCES (Thermochemical Energy Storage) [34].



Estos sistemas constan de tres procesos para el almacenamiento de energía termoquímica, los cuales se ilustran en la *figura 1.10*, y se describen individualmente a continuación:

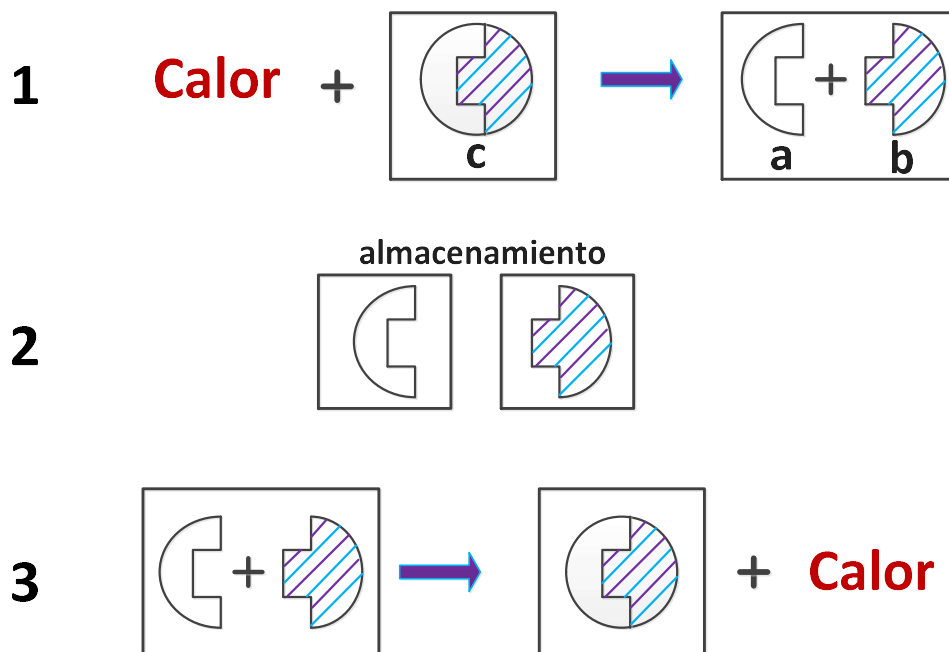


Figura 1.10. Procesos involucrados en un ciclo de almacenamiento de energía termoquímica, carga (1), almacenamiento (2) y descarga (3). Imagen modificada de [31].

- **Proceso de Carga (1):** se lleva a cabo una reacción endotérmica, donde la energía térmica es absorbida y se utiliza para disociar el material termoquímico, C, en dos materiales que se pueden almacenar, A y B. La reacción durante el proceso de carga, **ecuación 1.4**, se puede escribir como:



- **Almacenamiento (2):** Una vez terminado el proceso de carga, los materiales obtenidos, A y B, se almacenan por separado hasta que se requiera energía. Este almacenamiento se caracteriza por no tener apenas pérdida de energía. Los materiales generalmente se almacenan a temperatura ambiente, y la pequeña pérdida que se pueda ocasionar es debido a la degradación de los materiales.
- **Proceso de descarga (3):** En esta etapa, se lleva a cabo una reacción exotérmica cuando se ponen en contacto los dos materiales que se encontraban almacenado, A y B. La energía que se había almacenado, se libera en forma de calor y se forma de nuevo el material termoquímico de partida, C.



La energía térmica almacenada en un material termoquímico se puede expresar como, *ecuación 1.6*:

$$Q = n \cdot \Delta H \quad (1.6)$$

donde n es el número de moles del reactivo, A , expresado en mol y ΔH es la entalpía de la reacción expresada en kJ/mol.

Antes de seleccionar un material termoquímico, se debe tener en cuenta una serie de parámetros para que su uso sea el adecuado para el tipo de almacenamiento requerido. Entre ellos, se debe tener en cuenta su coste, su comportamiento ante sucesivos ciclos, su disponibilidad, su toxicidad, si generan corrosión, si su densidad de almacenamiento de energía es la adecuada, las temperaturas de operación o su cinética. A continuación, se presenta algunos de los materiales termoquímicos más empleados, *tabla 1.2*.

Materiales termoquímicos (C)	Reactivo sólido (A)	Fluido de trabajo (B)	Densidad de almacenamiento de energía del material termoquímico (GJ/m ³)	Temperatura de reacción de carga (°C)
<i>CaCO₃</i>	<i>CaO</i>	<i>CO₂</i>	3.3	837
<i>MgSO₄·7H₂O</i>	<i>MgSO₄</i>	<i>7H₂O</i>	2.8	122
<i>FeCO₃</i>	<i>FeO</i>	<i>CO₂</i>	2.6	180
<i>Fe(OH)₂</i>	<i>FeO</i>	<i>H₂O</i>	2.2	150
<i>Ca(OH)₂</i>	<i>CaO</i>	<i>H₂O</i>	1.9	479
<i>CaSO₄·2H₂O</i>	<i>CaSO₄</i>	<i>2H₂O</i>	1.4	89

Tabla 1.2. Materiales termoquímicos para almacenamiento de energía más empleados actualmente. Tabla modificada a partir de [31].

La alta densidad de energía que presentan estos sistemas, prevé su aplicación en sistemas de almacenamiento termoquímico de energía en plantas solares, en edificios residenciales y comerciales, así como su uso para calefacción o refrigeración de edificios. Actualmente, los sistemas termoquímicos aún no son comerciales, encontrándose en la

etapa de I+D. Entre algunos estudios realizados, destacan los sistemas con NaOH y agua [52], SrBr₂ y agua [53], el comportamiento cíclico del MgSO₄ y su deshidratación [54], el almacenamiento de energía térmica basada en el Ca(OH)₂ y el ciclo del CaO [55].

Dentro de los tres tipos TES que existen, concretamente, esta tesis se enfocará en el estudio de los sistemas de almacenamiento termoquímico, TCES [56-59], ya que esta tecnología, al utilizar el calor de las reacciones químicas, tiene la posibilidad de liberar mayor energía y con mejores rendimientos que las otras tecnologías de almacenamiento. Por tanto, son los más adecuados para corregir los picos de demanda y el suministro de energía. Las principales ventajas de usar los sistemas TCES en comparación con los sistemas TES, es la alta densidad energética de almacenamiento que presentan, así como la posibilidad de almacenar energía a largo plazo sin pérdidas significativas [31, 56-58].

Debido a las ventajas que presentan, el almacenamiento termoquímico de energía es la técnica potencialmente más ventajosa para el almacenamiento en plantas CSP. Esta técnica básicamente consiste en usar calor de los rayos solares concentrados, que llegan a alcanzar temperaturas en torno a los 1000 °C en plantas CSP de torre central, para generar una reacción química endotérmica. Cuando se necesita energía, los subproductos de la reacción almacenados por separado se hacen reaccionar para llevar a cabo la reacción inversa, la cual es exotérmica. Esta técnica se encuentra actualmente en investigación y desarrollo [58, 60]. Como se ha observado en la **tabla 1.2**, el CaCO₃ presenta una elevada densidad energética de almacenamiento termoquímico. Por tanto, esta tesis se centrará en su estudio para su utilización como método de almacenamiento de energía en plantas CSP.

1.3 Calcium Looping

El estudio de la tecnología *Ca-looping* (CaL) ha adquirido un gran auge recientemente debido a su alta eficiencia y bajo coste como método de captura y almacenamiento de CO₂ (CCS) emitido por centrales termoeléctricas de combustibles fósiles [61-65], así como método de almacenamiento termoquímico de energía solar concentrada (CSP). También tiene un alto potencial para la integración con la industria del cemento [66, 67]. Las condiciones de operación (temperaturas, gases, % CO₂, presión) varían según se utilice el proceso de CaL para CCS o CSP.

1.3.1 Calcium Looping para captura y almacenamiento de CO₂ (CaL-CCS)

El proceso de Calcium Looping (CaL), originalmente propuesto por Shimizu et al. [68] en 1998, se encuentra en pleno desarrollo e investigación en los últimos años debido a que se presenta como una eficaz alternativa a los procesos actuales (absorción química mediante aminas [69]) de captura de CO₂ en la etapa de post-combustión de plantas de energía con combustibles fósiles [58, 65, 68, 70-73].

Este proceso para captura y almacenamiento de CO₂ se basa en una reacción reversible de calcinación y carbonatación del CaCO₃ (*ecuación 1.7, figura 1.11*), cuyas etapas están condicionadas por la temperatura de equilibrio (*figura 1.12*) [62, 74-76]:

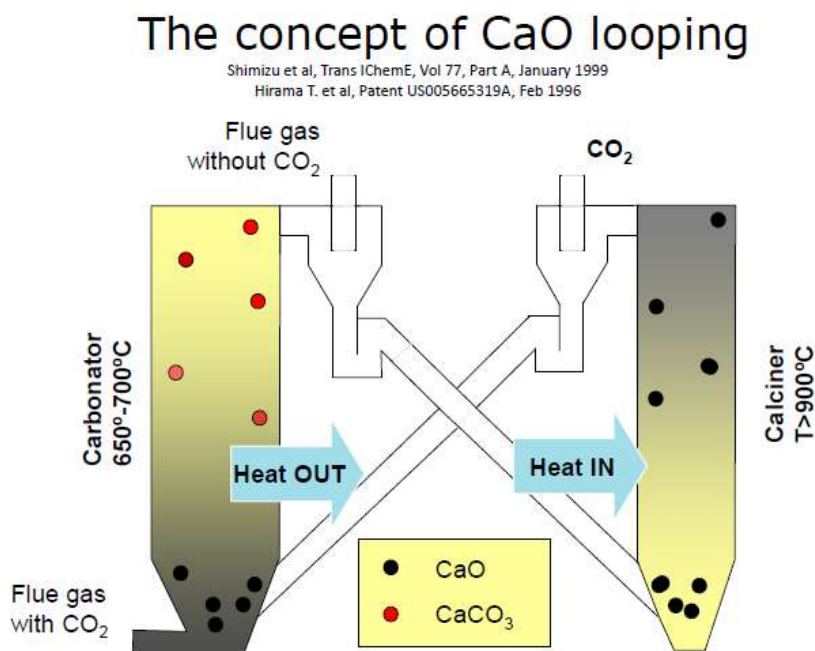


Figura 1.11. Diagrama esquemático simplificado del proceso de Ca-looping.

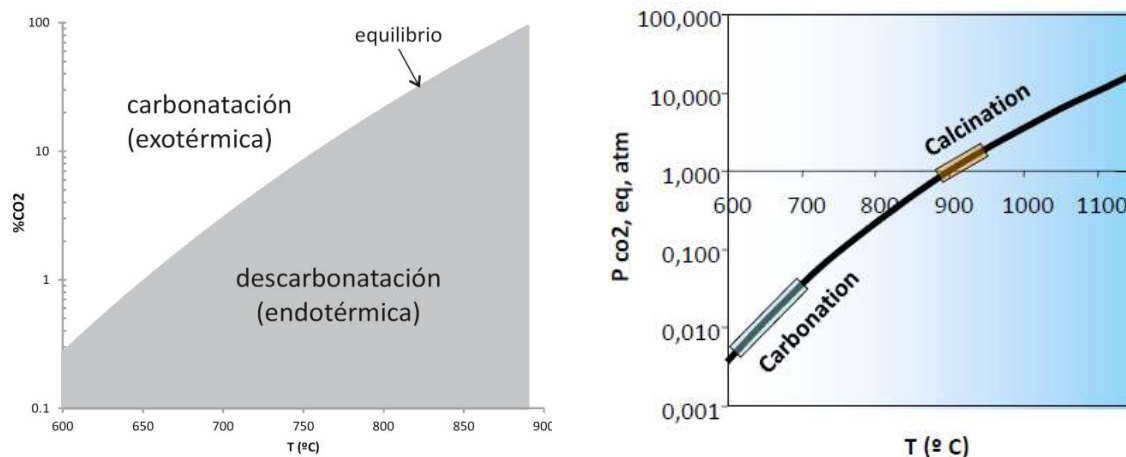


Figura 1.12. a) Concentración en volumen de CO₂ a presión atmosférica en el equilibrio de la reacción $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$. b) Presión de vapor de equilibrio del CO₂ sobre CaO [77].

La carbonatación del CaO ($\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3$) se lleva a cabo en un reactor (carbonatador) a 650 °C, donde un lecho de partículas de CaO es fluidizado por el gas de poscombustión con una baja concentración de CO₂, en torno al 15 % en volumen. La carbonatación del CaO reduce la concentración de CO₂ en los gases de combustión a un nivel adecuado para su emisión a la atmósfera. El contacto eficiente gas-sólido y la transferencia de calor/masa en los reactores se garantiza mediante el uso de lechos fluidizados circulantes (CFB), que funcionan bajo el régimen de fluidización rápida con velocidades de gas del orden de 5-10 m/s [78, 79]. Las partículas de CaO parcialmente carbonatadas son transportadas en lecho fluidizado circulante a un segundo reactor, denominado calcinador. Allí, las partículas son sometidas a una temperatura superior a la temperatura de equilibrio, 900 °C, para ser descarbonatadas en tiempos cortos y en un entorno de alta concentración de CO₂, 70-90 % en volumen [65]. De este modo el CO₂ es recuperado en el calcinador a alta concentración y prácticamente puro para ser posteriormente comprimido y almacenado o transportado para otros usos. [80-82] El CaO regenerado tras la calcinación es de nuevo transportado al carbonatador para su utilización en un nuevo ciclo. Un esquema de esta integración se encuentra recogido en la **figura 1.13**.

Este proceso se puede realizar teóricamente una cantidad infinita de veces, pero en la práctica, el CaO se desactiva a medida que transcurren los ciclos [62]. Por esta razón, es necesario eliminar (purgar) parte del CaO del sistema y reemplazarlo con material nuevo, a menudo en forma de carbonato. Esta corriente de purga afecta al proceso y conlleva una penalización económica [83]. Para evaluar objetivamente la actividad de los materiales empleados a lo largo de los ciclos, se hace uso de la ecuación de conversión del CaO para cada ciclo (X_N). La conversión efectiva se define como la relación entre la masa de CaO convertido en la reacción de carbonatación y la masa total de la muestra antes de comenzar la carbonatación, **ecuación 1.8**:

$$X_N = \frac{m_{carbN} - m_N}{m_N} \cdot \frac{W_{CaO}}{W_{CO_2}} \quad (1.8)$$

donde m_N y m_{carbN} son las masas de la muestra antes y después de la etapa de carbonatación en el ciclo N, respectivamente. Por su parte, W_{CaO} (56 g/mol) y W_{CO_2} (44 g/mol) corresponden a las masas molares del CaO y del CO₂.

Para conocer la masa de CO₂ capturado o liberado en el proceso, se utiliza la **ecuación 1.9**.

$$M_{CO_2} (g) = |P_{mCO_2} \times \frac{1}{V_{molar}} \times \phi_{salida} \times 10^{-3} \times \int_{t_1}^{t_2} [CO_2]_{inicial} - [CO_2]_{final} dt| \quad (1.9)$$

donde M_{CO_2} es la masa de CO₂ capturada durante la carbonatación, P_{mCO_2} es el peso molecular del CO₂, V_{molar} es el volumen molar (22.4 l/mol), ϕ_{salida} es la velocidad de flujo medida en el gas efluente, $[CO_2]_{inicial}$ es la concentración del CO₂ a la entrada del reactor y $[CO_2]_{final}$ es la concentración del CO₂ registrada en el analizador de gases.

Una vez obtenida la masa de CO_2 capturado, se puede conocer la capacidad de captura del proceso utilizando la *ecuación 1.10*:

$$C = \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{ox}}} \quad (1.10)$$

donde M_{CO_2} es la masa del CO_2 capturado durante la carbonatación y M_{ox} es la masa del CaO disponible al comienzo del ciclo de carbonatación. Por consiguiente, el valor máximo teórico de la capacidad de captura para la caliza es de 0.786.

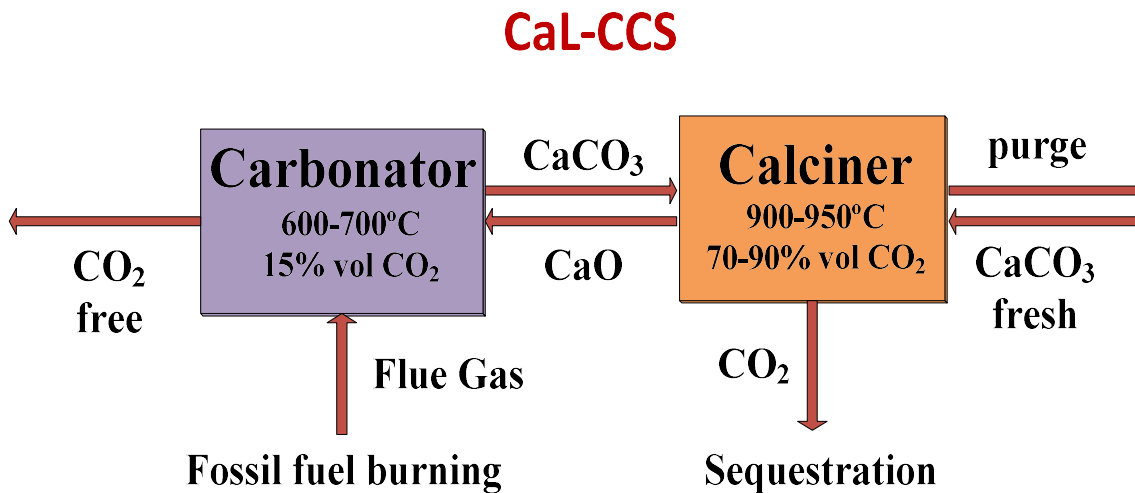


Figura 1.13. Diagrama de flujo del proceso de CaL para la captura de CO_2 en plantas de energía alimentadas con combustibles fósiles.

La viabilidad de la tecnología CaL para la captura eficiente de CO_2 ha sido demostrada en los últimos años mediante su implantación en diversas plantas a escala piloto en todo el mundo [65]. Estas plantas son necesarias para poder evaluar los posibles inconvenientes que presente el proceso o los materiales. Entre las plantas piloto que existen actualmente, destaca la Pereda (Asturias, España) es una instalación de 1.7MW_{th} diseñada para procesar aproximadamente el 1 % de los gases de combustión producidos en una planta comercial de carbón de 50MW_{el} , **figura 1.14** [84]. En Taiwán, el Instituto de Investigación de Tecnología Industrial tiene una planta piloto de 3kW_{th} , con una eficiencia de captura de CO_2 por encima del 85 % [85]. También, este Instituto en Taiwán

ha montado una planta piloto de 1.9MWth [65, 85], la cual está integrada dentro de la planta de cemento, Cement Cooperation, en el municipio de Heping, llegando a eliminar una tonelada de CO₂ por hora. Existe también una planta piloto en la Universidad Tecnológica de Darmstadt de 1 MWth [86].



Figura 1.14. Planta piloto 1.7MWth para captura de CO₂ llevando a cabo un proceso de carbonatación-calcinación. Propiedad de la AIE “La Pereda CO₂” [87].

La eficiencia de esta tecnología en captura de CO₂ después de la combustión, se encuentra inevitablemente determinada por las condiciones del proceso, como son:

- ❖ Baja concentración de CO₂ en los gases de poscombustión.
- ❖ Cortos tiempos de residencia en los reactores debido a velocidades altas del gas.
- ❖ Alta concentración de CO₂ y altas temperaturas durante la calcinación.
- ❖ Presencia de SO₂ y cenizas que reducen la reactividad del CaO regenerado en cada ciclo.

Estas condiciones adversas dan lugar a una pérdida de reactividad irreversible del CaO regenerado tras la calcinación y una marcada sinterización [88-91], de manera que su conversión decae rápidamente a valores por debajo del 10 % del máximo teórico [64, 92-96]. Ello hace necesario la continua purga de material desactivado. No obstante, el empleo de caliza natural proporciona una serie de ventajas que hace que la técnica sea una alternativa más económica en comparación con otras tecnologías de captura basadas

en el uso de aminas [69, 97, 98]. Las tecnologías que usan aminas están desarrolladas e implantadas a nivel industrial pero su coste económico es considerable. Por tanto, el uso de caliza natural para CCS provoca un creciente interés debido a las ventajas que a continuación se presentan:

- ❖ Alta pureza (con alta concentración en CaCO_3) como precursor del CaO
- ❖ Es un material natural (con casi 100 % de CaCO_3)
- ❖ Disponible en abundancia, **figura 1.15**. En la figura se encuentra recogida la abundancia (fracción de átomos) de los elementos químicos en la corteza continental superior de la Tierra en función del número atómico, donde se observa que los elementos que forman las rocas (elementos principales en la zona verde y elementos secundarios en la zona verde claro) son los más abundantes en la corteza terrestre.
- ❖ Bajo coste (aprox. 10\$ la tonelada)

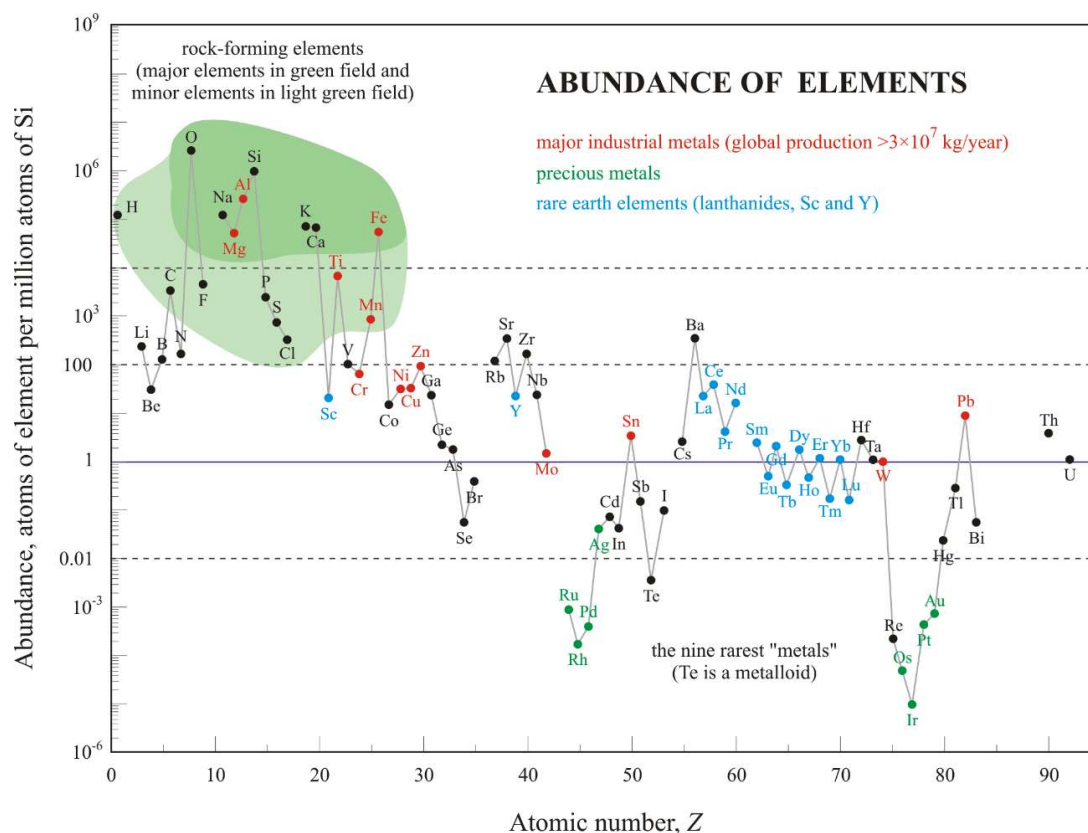


Figura 1.15. Abundancia de los elementos en la corteza terrestre [99].

Un material natural alternativo para ser utilizado como precursor de CaO es la dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), que también es abundante en la naturaleza y su coste es también bajo. La dolomita, muestra una menor tasa de desactivación y mayor conversión residual en comparación con la caliza natural cuando se somete a ciclos de carbonatación/calcinación en condiciones realistas de operación en planta, pero la conversión residual es aún baja en condiciones de CaL para la captura de CO_2 [62, 65, 95, 100].

A lo largo de los últimos años, debido a las numerosas ventajas que presenta el uso de carbonatos naturales frente a los materiales que actualmente se emplean, se han publicado numerosos resultados a escala de laboratorio relacionados con la aplicación del CaL en el proceso de captura de CO_2 , CCS. Se han obtenido mejoras en la eficiencia del proceso a causa de un detallado estudio de numerosos factores que puedan influir en la desactivación del CaO derivado de la caliza. A continuación, se expondrán los parámetros más estudiados, como son la cinética de carbonatación y calcinación, pretratamientos térmicos o mecánicos y la preparación de materiales basados en Ca con material inerte.

1.3.1.1 Cinética de la carbonatación y la calcinación.

Se ha estudiado la cinética de la calcinación y carbonatación para poder obtener información de cómo afecta cada etapa en el proceso de captura con el transcurso de los ciclos y, así, poder llegar al foco de la marcada disminución en la capacidad de captura.

❶ Carbonatación

❖ Cinética de la etapa de carbonatación

La carbonatación se produce a través de dos etapas claramente distinguibles, obsérvese en la *figura 1.16*, las cuales son conocidas y estudiadas, pudiéndose encontrar bastante bibliografía sobre éstas [101, 102]. La primera etapa se conoce como fase rápida o fase cinética, la cual se encuentra controlada por la reacción. En esta etapa la carbonatación se produce en el área superficial del CaO a partir del CO_2 de la atmósfera [103]. Esta fase rápida es seguida por una fase más lenta, la cual se encuentra limitada por la difusión en estado sólido del CO_2 a través de la capa de CaCO_3 formada en la

superficie del CaO [101, 104]. Algunos aspectos importantes a conocer sobre ambas etapas son detallados a continuación.

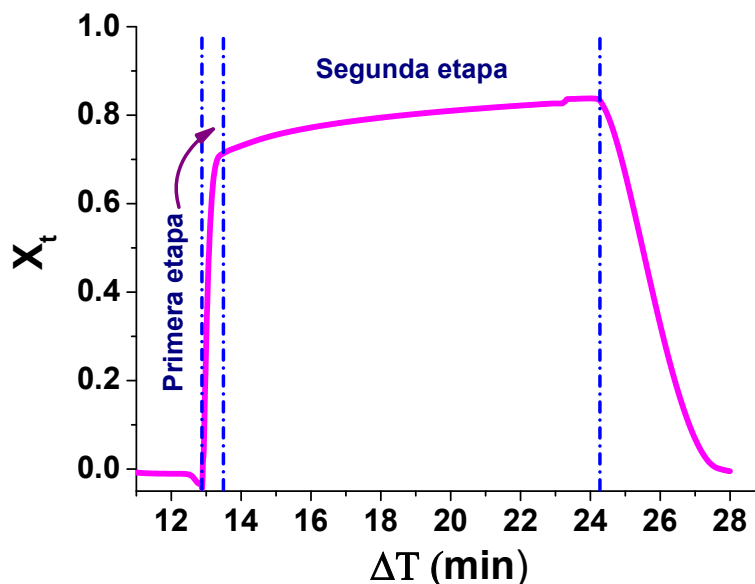


Figura 1.16. Etapas de la carbonatación.

- ***Primera etapa de la reacción de carbonatación***

El estudio de la primera etapa de la carbonatación, es muy importante y la que mayor contribución tiene a la hora de la captura de CO_2 , sin embargo, en relación con otros parámetros estudiados para este proceso, existen muy pocos estudios cinéticos de la primera etapa de la reacción de carbonatación [104-107].

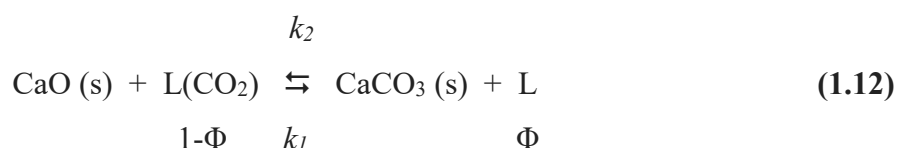
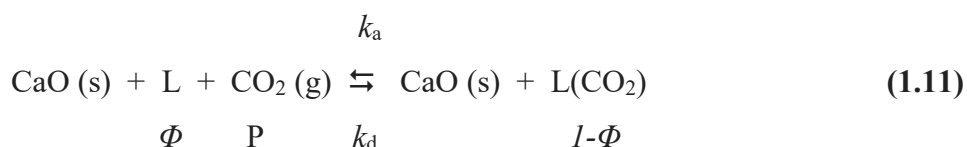
Se ha postulado en varios artículos [104, 105, 108-110], que la energía de activación de la primera etapa de la carbonatación es 0, basándose en que la energía de activación de la reacción de calcinación está muy cerca a la entalpía de la reacción.

Con posterioridad a estos artículos, Sun et al. [111] realizó un estudio detallado de la cinética intrínseca de las reacciones de carbonatación de caliza y dolomita, ya que creía que una energía de activación 0 era improbable. Con este estudio, demostró que las energías de activación de la reacción de carbonatación eran pequeñas, 29 ± 4 kJ/mol para la dolomita y 24 ± 6 kJ/mol para la caliza, pero no exactamente 0. Estos valores pequeños difieren de otros valores más elevados obtenidos por Kyaw et al. [112]. Sun et al. [111],

lo justificó a diferencias estructurales que podrían afectar potencialmente el mecanismo de nucleación del CaCO_3 . El estudio de Sun et al. [111], también obtuvo la energía de activación a partir de la constante de equilibrio propuesta por Baker [110] y las tasas de calcinación dadas por Borgwardt [113], alcanzando un valor de 41.5 kJ/mol para la reacción de carbonatación. Este último valor obtenido también es superior al obtenido al principio de su estudio, 24 ± 6 kJ/mol, y lo atribuyó a que, al inicio de la reacción de carbonatación, no se puede asumir que se encuentra en equilibrio y se debe tener en cuenta la estructura del material.

Otros resultados contradictorios recogidos en la bibliografía [104, 109, 112, 114] para la primera etapa de la carbonatación, están relacionados con el orden de reacción. Sun et al. [111], justificó estos resultados contradictorios en los que se obtenían ordenes de reacción entre 0 y 1 en función de la presión de CO_2 , p_{CO_2} . En este estudio, se llegó a la conclusión de que existe una transición en el orden de reacción, siendo una reacción de orden 1 para presiones parciales de CO_2 bajas (≤ 10 kPa) y de orden 0 para presiones parciales altas (> 10 kPa). Con esto, quedó justificado que Bhatia y Perlmutter [104], obtuvieran una cinética de carbonatación de orden 1, usando presiones de CO_2 bajas y que Kyaw et al. [112] comunicara un orden de reacción 0 cuando aplicaba presiones de CO_2 altas.

El cambio en el orden de reacción en la etapa de carbonatación también fue explicado por Sun et al. [111], haciendo uso de un mecanismo de reacción basado en el modelo de Langmuir. El mecanismo global de carbonatación consta de dos etapas como generalmente se observa en las reacciones heterogéneas gas/sólido [115]. En la primera etapa, las moléculas de CO_2 se adsorben físicamente en la superficie de CaO , *ecuación 1.11*. En la segunda etapa, se lleva a cabo una reacción química en la que se obtiene el CaCO_3 final, *ecuación 1.12*.



donde L representa el sitio activo en el cual se produce la adsorción física de una molécula de CO₂ antes de que se produzca la reacción química, k_i son las constantes de velocidad de reacción, θ es la fracción de sitios activos vacíos, y $1 - \theta$ es la fracción de sitios activos llenos de moléculas de CO₂ adsorbidas.

Partiendo de este mecanismo en dos etapas se puede establecer que cuando la etapa 2 se encuentra en equilibrio, la etapa 1 es la etapa limitante y la velocidad de reacción es directamente proporcional a la presión parcial de CO₂, siendo por tanto de orden 1. Sin embargo, para atmósferas ricas en CO₂, al estar la mayoría de sitios activos del CaO ocupados, la etapa 2 se convierte en la limitante y la velocidad de reacción es independiente de la concentración de CO₂, teniendo una constante cinética aparente de orden 0.

- ***Segunda etapa de la reacción de carbonatación***

La segunda etapa de la reacción de carbonatación se caracteriza por una velocidad de reacción muy lenta atribuible a que se trata de un proceso de difusión. Igual que ocurre con la primera etapa de la carbonatación, existen muy pocos trabajos que detallen el mecanismo de esta etapa. De hecho, los estudios cinéticos de la segunda etapa de la reacción de carbonatación a menudo muestran resultados contradictorios con respecto al mecanismo de difusión, la especie difusora, así como la energía de activación para la difusión.

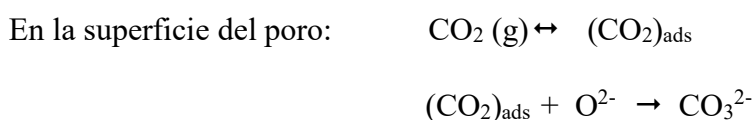
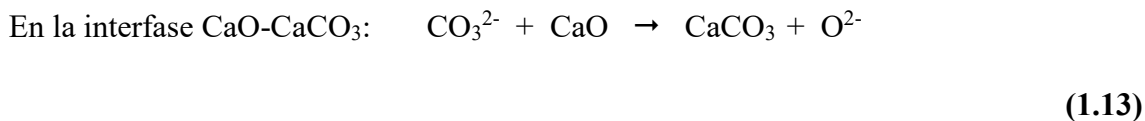
Dedman y Owen [114], en 1962 fueron unos de los primeros autores que estudiaron la cinética de la segunda etapa de la reacción de carbonatación. En este estudio, se obtuvo una energía de activación para la difusión de 39.8 ± 8.3 kJ/mol para un rango de temperatura entre 200-600 °C. Este valor, se aproxima a los valores que se obtienen cuando existe difusión de gases a través de metales, estando muy alejado de los valores que se obtienen cuando existe difusión de iones en cristales iónicos, que suele superar los 84 kJ/mol. Por tanto, llegaron a la conclusión que la segunda etapa de la reacción de carbonatación se lleva a cabo por la difusión del CO₂, que probablemente se produce a lo largo de los límites de los granos.

En 1979, Oakeson y Cutler [116], llevaron a cabo el estudio de la reacción de carbonatación en muestras de CaO no porosas. A partir de imágenes SEM de partículas cortadas transversalmente, observaron una clara interfase de CaO-CaCO₃, indicando así que el CaO no difundió a través de la capa de CaCO₃ formada, siendo por tanto el CO₂ el que difunde a través de esta capa o produciéndose la difusión a contracorriente de cationes de CO₃²⁺ y aniones O²⁻ a través de la capa de producto de CaCO₃ acumulada en la superficie de CaO. La energía de activación obtenida resultó más alta, 121 ± 25 kJ/mol, que la correspondiente al estudio anterior mencionado debido a que utilizaron CaO no poroso.

20 años después, Mess et al. [117] obtuvieron una energía de activación en monocristales de CaO para la etapa de difusión de 238 kJ/mol. Este valor, es más elevado que el obtenido en los estudios anteriores, pero seguía siendo menor a la energía de activación obtenidos en estudios previos por Anderson et al. [118] y Kronenberg et al. [119], los cuales reportaron un valor de 368 kJ/mol para la difusión en estado sólido en monocristales de CaO. Mess et al. [117], indicó que esta diferencia en cuanto a energía de activación era debido a la presencia de defectos en la capa de CaCO₃. Otro resultado destacable, fue la diferencia en la velocidad de reacción según el espesor de la capa de CaCO₃ formada. Cuando el espesor de la capa era superior a 1 μm, la velocidad de reacción era proporcional a la presión parcial de CO₂ y cuando el espesor era más pequeño, la influencia de la presión parcial de CO₂ en la velocidad de reacción era menor. Con estos resultados, se llegó a la conclusión de que la etapa difusiva de carbonatación del CaO no poroso se obtenía a partir de dos procesos paralelos e independientes. En el primer proceso, se lleva a cabo la difusión a través del límite de grano, siendo directamente proporcional a la longitud de éste e independiente de la presión de CO₂. En

cuanto al segundo proceso, la difusión se produce a través del cristal de CaCO_3 hacia el CaO sin reaccionar. Este proceso es linealmente proporcional a la presión de CO_2 y se vuelve dominante para tiempos de reacción más largos, es decir, en capas de mayor espesor.

El mecanismo de difusión puede cambiar con la temperatura, según un estudio realizado por Bhatia y Perlmutter [104], donde concluyeron que para temperaturas inferiores a 515°C , se obtenía una baja difusión y, por tanto, una alta energía de activación. Esto llevó a pensar que la etapa de difusión se llevaba a cabo a partir de un proceso en estado sólido, siendo la especie móvil el CO_3^{2-} y no una molécula de gas. Para que esto ocurra, debe existir una difusión en sentido contrario de aniones para mantener la electro-neutralidad de la capa de producto de CaCO_3 , siendo el O^{2-} el anión más probable. A partir de esto, se propuso un mecanismo de reacción para la etapa difusiva de la carbonatación, **ecuación 1.13**. Para temperaturas superiores a 515°C , el CO_2 difundiría a través de una descomposición secuencial de iones de carbonato en la capa de producto de CaCO_3 .



❖ Factores que afectan a la carbonatación

- *Espesor de la capa de CaCO_3 formada*

En un estudio realizado por Barker [110], observó que cuanto mayor era el tiempo de residencia en la etapa de carbonatación, mayor conversión de CaO se obtenía. Esto llevó a pensar, que la reacción de carbonatación no finaliza, sino que procede a una velocidad muy lenta. En este estudio, se atribuyó la alta velocidad de reacción en la etapa rápida de la carbonatación con el alto coeficiente de difusión del CO_2 a través del CaO y la lenta velocidad de reacción en la etapa de difusión se atribuye al bajo coeficiente de

difusión del CO_2 a través del CaCO_3 . Estos datos de coeficientes de difusión del CO_2 se obtuvieron mediante la correlación de Campbell et al. [120].

A partir de estos resultados, Barker [110] planteó la existencia de un espesor de la capa de CaCO_3 crítico formado en la etapa de carbonatación, a la cual, la velocidad de difusión se encontraría impedida. Determinó que el espesor crítico de la capa de CaCO_3 , era a partir de 22 nm. Alvarez y Abanades [121], siguiendo un estudio realizado por Mess et al. [117], determinaron un espesor crítico de la capa de producto de 50 nm, combinando el modelo de poro con la distribución de tamaño de poro y la conversión de CaO en el inicio de la etapa de difusión. También, tuvieron presente que los poros pequeños en el material calcinado se llenan completamente antes de que se alcance el espesor máximo del producto, produciéndose el bloqueo de poros [104, 122]. Después de este estudio, Bhatia y Perlmutter [104] realizaron estudios en condiciones de carbonatación más realistas, menor tiempo, que el estudiado por Barker [110]. Fueron los primeros en proponer que la reacción de carbonatación en la etapa de reacción rápida, se rige por el llenado de poros pequeños, 40-150 nm, y que, en la segunda etapa de reacción, difusión, la reacción continúa en poros de mayor tamaño con un área superficial específica de poro mucho más pequeña.

- ***Porosidad del CaO , sinterización y tamaño de partícula***

Otro fenómeno importante que podría limitar las reacciones gas-sólido con respecto al tamaño de partícula es la obstrucción de poros. Si el tamaño de poro no es suficientemente grande y las condiciones de carbonatación conducen a una acumulación muy rápida de una capa gruesa de CaCO_3 en la superficie de las partículas de CaO , esto provocaría una pérdida de capacidad de captura de CO_2 . Idealmente, el volumen de poro obtenido en la calcinación debería ser suficiente para poder carbonatar completamente el CaO en la siguiente etapa de carbonatación. Esto, no ocurre en la realidad, perdiéndose porosidad a lo largo de los sucesivos ciclos y por tanto se obtiene una menor capacidad de captura. Entre algunos de los autores que han estudiado este efecto, destacan Alvarez y Abanades [121, 123] y Sun et al. [124, 125], los cuales observaron que aparte de los mecanismos de desactivación conocidos, crecimiento de grano y difusión limitada de CO_2 a través de la capa CaCO_3 , el bloqueo de poros también tiene lugar en las muestras de

CaO. Todos estos factores provocan una disminución de la conversión a lo largo de los ciclos, llegando a alcanzar solo una conversión de carbonatación máxima del 10%.

La pérdida de porosidad en las partículas de CaO, está íntimamente ligada con la sinterización del material cuando se somete a condiciones severas a lo largo de los ciclos, como son altas concentraciones de CO₂ y temperaturas. El proceso de sinterización, se conoce por llevar a cabo una reducción de poros y un aumento del límite de grano. Borgwardt [126] ajustó una relación de sinterización con los datos experimentales de German y Munir [127], para describir la relación entre el área superficial y el tiempo de sinterización, *ecuación 1.14*.

$$\left(\frac{S_0 - S}{S_0}\right)^\gamma = K_s t \quad (1.14)$$

donde K_s es la constante de velocidad para la temperatura (min⁻¹) y t es el tiempo (min). El exponente, γ, depende del mecanismo de sinterización.

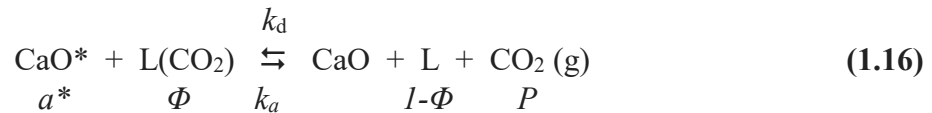
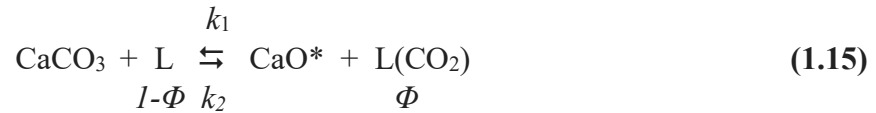
Existen numerosos artículos en donde se corrobora que la sinterización del material, provoca una disminución en la capacidad de captura del CO₂ [124, 126, 128-133]. Wang et al. [134], demuestra que a medida que aumenta el tiempo de sinterización, especialmente durante la etapa difusiva de la carbonatación, la velocidad de reacción de carbonatación y el valor de conversión al final de esta etapa disminuye debido a la disminución del área superficial y el volumen de poro del CaO. La sinterización del CaO aumenta cuando se elevan las temperaturas, provocando una disminución en conversión de CaO. Obtuvo una mayor conversión para partículas en el rango entre 150-250 μm.

En cuanto al tamaño de partícula, existen varios estudios centrados en el efecto que provoca en la conversión de CaO durante la carbonatación en condiciones de captura de CO₂ [104, 122, 135]. La principal limitación en la etapa de carbonatación con respecto al tamaño de partícula es la difusión de moléculas de CO₂ a través de los poros de las partículas de CaO. La difusión a través de los poros dentro de partículas dificulta la carbonatación para partículas con un tamaño superior a 300 μm [133, 136].

② Calcinación

❖ Cinética de la etapa de calcinación

Considerando el mismo mecanismo de reacción propuesto recientemente [137], la reacción de descomposición química del CaCO_3 se lleva a cabo en dos etapas. En el primer paso, se produce una reacción química en la que se obtiene CaO^* , y CO_2 fisisorbido, **ecuación 1.15**, y en la segunda etapa, **ecuación 1.16**, se produce un mecanismo de desorción o transformación estructural, donde la estructura metaestable de CaO se transforma en una estructura estable y el CO_2 se desorbe. Siendo la etapa limitante de la velocidad la descomposición química, como en la mayoría de las reacciones heterogéneas gas-sólido.



donde L representa el sitio activo, $\text{L}(\text{CO}_2)$ cada sitio activo con una molécula de CO_2 adsorbida, la adsorción se lleva a cabo mediante fuerzas de Van der Waals, a^* es la actividad de la forma metaestable del CaO^* , P es la presión parcial de CO_2 en la atmósfera de calcinación, k son las constantes de reacción, Φ es la fracción de sitios activos en la superficie con CO_2 fisisorbido y $(1-\Phi)$ es la fracción de sitios activos vacíos.

La cinética de calcinación suele ser mucho más rápida que la de carbonatación. La calcinación se puede describir como una serie de granos individuales que siguen el modelo de contracción esférica, en la que existe un límite de grano bien definido entre las partículas calcinadas y no calcinadas [77].

La velocidad de calcinación se encuentra limitada por la transferencia de masa y por la velocidad de eliminar el CO_2 de la superficie de la partícula de CaO y no por la cinética de descomposición del CaCO_3 [138-140]. En la calcinación, el CO_2 se libera mediante dos zonas, desde la superficie de la partícula de CaCO_3 y del interior de la

partícula, produciéndose en esta última la difusión a través de los poros de la partícula. Cuando disminuye la porosidad de la partícula, se produce un aumento de presión parcial de CO_2 en los poros existentes, disminuyendo por tanto la velocidad de calcinación en el interior de las partículas. Por tanto, una mayor porosidad conduce a un aumento en la velocidad de calcinación, mientras que una presión más alta de CO_2 disminuye la velocidad de calcinación [140]. A partir de varios estudios, la difusión del CO_2 se encuentra limitada por la difusión a través de los poros [77]. La disminución de la presión absoluta aumenta la velocidad de calcinación debido a la reducción de las resistencias internas de transferencia de masa en los poros del material [140, 141]. Darroudi y Searcy [142], observaron que la velocidad de calcinación disminuye al aumentar la relación concentración de CO_2 /presión parcial, pero es independiente de la presión parcial de CO_2 para una fuerza motriz de $P_{\text{CO}_2} < 10^{-2}$ Peq. Otro estudio realizado por García-Labiano et al. [77], mostraron una fuerte disminución en la velocidad de calcinación cuando las concentraciones de CO_2 excedían un cierto valor umbral, dependiendo del tipo de caliza utilizada.

❖ **Factores que afectan a la calcinación**

• ***Efecto de la presión, porosidad y sinterización***

El uso de sistemas con lecho fluidizado requieren tiempos de residencia relativamente cortos del material en el carbonatador. Como se ha comentado en la cinética de carbonatación, la mayor parte de la captura de CO_2 tiene lugar en la etapa rápida de la reacción. Esto conlleva a que la capacidad de captura de CO_2 en estos tiempos tan cortos, se vea limitada al área superficial total de las partículas porosas de CaO . La pérdida de actividad del CaO se atribuye ampliamente a una reducción en el área superficial de las partículas a lo largo del tiempo debido al engrosamiento de los poros como resultado de la sinterización durante el ciclo [122, 124, 143, 144]. El uso de presiones elevadas en la calcinación provoca un aumento de la velocidad de sinterización del CaO y la pérdida de superficie para la etapa de carbonatación. Esto es debido a que las altas presiones aplican tensiones de compresión a la estructura cristalina del CaO y actúan como una fuerza propulsora adicional para el transporte de masa, que se complementa con las fuerzas que surgen de los gradientes de energía de la superficie de las partículas [145]. Este aumento

de estrés de compresión sobre las partículas, lleva a la pérdida de poros. Si la presión del gas excede el límite elástico del material, se produce rápidamente la densificación del CaO, perdiendo por tanto, capacidad de captura de CO₂ [145]. Hoffmann et al. [146], atribuyó también la pérdida de porosidad debido a la presión externa aplicada sobre el material que llevaría a un mayor contacto entre los cuellos o límites de granos de las partículas, aumentando así la fuerza de sinterización.

Existen numerosos estudios en los que se observa que el aumento de presión de CO₂ en la atmósfera cataliza la sinterización de las partículas de CaO, disminuyendo el área superficial y el volumen de poro, reduciendo por tanto la capacidad de captura [104, 126, 128, 147-153].

Es importante señalar, que un aumento de presión conduce a una mayor densidad de gas que a su vez aumenta el arrastre de las partículas, lo que las hace circular a velocidades más altas y experimentan colisiones más energéticas con otras partículas y con las superficies fijas. Como resultado, la atrición de partículas tiende a aumentar significativamente cuando la presión del sistema aumenta, generando partículas más pequeñas que los ciclones pueden capturar y perdiendo por tanto material activo para la captura de CO₂ [154]. El proceso en el cual un material es sometido a altas presiones y temperaturas, se conoce como HIP (Hot Isostatic Pressure). Este proceso es muy utilizado en materiales cerámicos, donde la influencia de estos parámetros produce una reducción de poros y una mayor densificación del material. Estas condiciones en muestras de carbonatos para su utilización en captura de CO₂ es perjudicial.

- ***Efecto de la temperatura***

La temperatura de calcinación también es un parámetro fundamental a estudiar y tener en cuenta para la mejora de la capacidad de captura. Existen trabajos en los que observan como duras condiciones de temperatura en la calcinación, provoca mayor sinterización, tanto en carbonatos naturales como en carbonatos dopados con material inerte, en comparación con temperaturas de calcinación más suaves [132, 147, 155-162]. Por tanto, emplear altas temperaturas de calcinación, provoca una menor capacidad de captura.

Moropoulou et al. [163], estudiaron diferentes temperaturas de calcinación (900 °C, 1000 °C, 1100 °C, 1200 °C) sobre dos tipos de caliza. A partir de los resultados obtenidos, observaron que cuanto menor era la temperatura de calcinación, 900 °C, mayor era el área de superficie específica y más activa era la caliza. Grasa et al. [160], demuestran como los mismos materiales usados para la captura de CO₂, funcionan mejor bajo condiciones de calcinación suave en comparación con condiciones más realistas y severas. Manovic et al. [147] realizaron un estudio experimental sobre la influencia de las condiciones de calcinación y las impurezas en los materiales basados en CaO, mostrando que a una mayor temperatura y presión parcial de CO₂, necesaria para reproducir condiciones realistas de operación, afectaba a la capacidad de captura. Esta pérdida de actividad es causada por el cambio en la morfología de la partícula debido al crecimiento de granos de CaO, sinterización.

1.3.1.2 Pretratamientos térmicos y mecánicos.

Para obtener una mayor eficiencia en el proceso y prevenir la desactivación de la caliza a lo largo de los ciclos de CaL para captura y almacenamiento de CO₂, CCS, se han llevado a cabo diversos pretratamientos del material, térmicos y mecánicos, para la reactivación de la caliza.

❖ Pretratamientos térmicos

Se conoce de estudios previos, que el pretratamiento térmico del material para someterlos posteriormente a ciclos de CaL para captura de CO₂, causa estabilización estructural [121, 123, 164-171], llegando incluso a obtenerse valores mayores de actividad a lo largo de los ciclos. Este proceso se le conoce como auto-reactivación [165]. Se ha analizado la auto-reactivación por una amplia gama de variables experimentales, como la temperatura y la duración del pretratamiento, la presencia de aditivos/impurezas en el esqueleto del material, la premolienda, la prehidratación y las condiciones de ciclado [165, 168, 169].

Manovic et al. [169], observaron que el pretratamiento térmico no funciona para todas las calizas, y basándose en estudios previos [168, 172], relacionan este comportamiento a las diferentes impurezas presentes en cada tipo de caliza. En otro estudio realizado por Manovic et al. [165], obtuvieron que el comportamiento beneficioso de auto-reactivación después del precalentamiento en una atmósfera de N_2 solo puede producirse con calizas trituradas, siendo esto no deseado si se utilizan en sistemas de lecho fluidizado, a menos que se peleticen. Manovic et al. [168], observaron que la auto-reactivación aumenta notablemente si el material se somete a largos tiempos de carbonatación y en atmósferas de alto contenido en CO_2 , promoviendo así la difusión en estado sólido.

Una mejora en los resultados cuando se introduce un etapa de recarbonatación en los ciclos en condiciones de captura de CO_2 fue obtenido por Miranda-Pizarro et al. [173], donde vieron que para todos los materiales que estudiaron se producía un aumento en la capacidad de captura debido a la mejora de la difusión en estado sólido en la etapa de carbonatación. De la Calle et al. [174], estudiaron el efecto que producía en el CaO de la caliza y la dolomita la velocidad de calentamiento de la precalcincación en los ciclos de captura de CO_2 . Los materiales fueron regenerados por calcinación a $900\text{ }^{\circ}C$. La dolomita no se ve afectada por los diferentes pretratamientos llevados a cabo, sin embargo, la capacidad de captura a lo largo de ciclos de la caliza depende en gran medida de la velocidad de calentamiento que se realiza en la precalcincación. Esto fue debido a que, en la caliza, velocidades de calentamiento lentas provocan una estructura de $CaCO_3$ muy cristalina y poco reactiva.

Alonso et al. [175], mostraron que las calizas objeto de estudio no se auto-reactivaron después del pretratamiento térmico debido a la baja concentración de impurezas y a las duras condiciones del pretratamiento, condiciones realistas de planta, que hizo que el material sinterizara. Alonso et al. [175] también puntualizaron que el uso de periodos de carbonatación relativamente cortos, 10 min, obstaculiza la fase de difusión en estado sólido de la carbonatación. Valverde et al. [176], analizaron el efecto de variar las condiciones de ciclado, temperatura y tiempo, en la conversión de CaO a lo largo de los ciclos del material pretratado, obteniéndose que la auto-reactivación del material se encuentra impedida cuando las muestras se someten a duras y realistas condiciones de operación.

❖ **Pretratamientos mecánicos**

Se han llevado a cabo muchas estrategias diferentes para mitigar la sinterización del CaO [95, 100, 177-180]. Un método alternativo, barato, simple y rentable para producir reactivos basados en Ca porosos y escalables a nivel industrial es la molienda mecánica en molinos de bolas. Este método favorece las reacciones químicas creando una alta densidad de defectos en la estructura cristalina, mejorando la difusión en estado sólido [181-183]. Por tanto, estos defectos provocan una reducción en la cristalinidad del CaCO_3 y favorecen la cinética de descarbonatación, reduciendo así la temperatura necesaria para obtener la calcinación completa del material a tiempos de residencia muy cortos [184, 185].

Sin embargo, la bibliografía sobre el efecto de la molienda en el rendimiento de los materiales basados en CaO para la captura de CO_2 es aún escasa [65, 184, 186, 187]. El uso de diferentes tipos de precursores de CaO, caliza, dolomita, etc., [184, 187], las condiciones posteriores de calcinación, suaves o severas, siendo las severas el caso para la captura de CO_2 [185-187], los tipos de molinos usados [188] y los medios de molienda, secos o húmedos [186, 187], conducen a diversos resultados. Algunos de estos trabajos señalan la reducción del tamaño de partícula como la principal causa de la mejora de la actividad de CaO [186, 187], mientras que otros destacan el papel de la molienda en la cristalinidad de CaO [184, 185]. Los estudios sobre el efecto de la molienda en la actividad multicíclica del CaO son incongruentes. Así, unos muestran que la molienda mejora la actividad de CaO a lo largo de los ciclos [185], mientras que otros estudios informan del efecto contrario [184].

• ***Tipos de molinos***

Como sabemos de estudios anteriores [185, 189, 190], la fase difusiva en estado sólido en la etapa de carbonatación, juega un papel relevante en la eficiencia de la captura de CO_2 según el tiempo de residencia de los sólidos en el carbonatador. Por ello, se ha estudiado el comportamiento, particularmente en el régimen de difusión, de la caliza después de diversos tratamientos de molienda [188].

En un estudio muy reciente [188], se han estudiado diferentes tipos de molino para obtener información de cómo los diferentes tipos de relación de fuerzas (impacto o

cizalla) afectan a la conversión a lo largo de los ciclos de la caliza para la captura de CO_2 . Se obtuvieron mejoras en la conversión de CaO cuando se utiliza un molino que provoca simultáneamente cizalla e impacto de alta energía. Esta mejora se debe a la disminución en la cristalinidad del CaO , lo que mejora la difusión en estado sólido, y al aumento de porosidad en el CaO , aumentando así el área superficial de CaO disponible para la carbonatación. En cambio, cuando se utilizan molinos que emplean fuerzas individuales, bien de cizalla o de impacto, el tratamiento provoca un efecto notablemente adverso sobre la conversión de CaO . Especialmente, se ve negativamente influenciada la fase difusiva de la carbonatación y se obtienen cristales de CaO de mayor tamaño en la calcinación de las muestras molidas en estos tipos de molinos.

Sánchez-Jimenez et al. [184], observaron un comportamiento contradictorio en cuanto a los resultados anteriores para dos tipos de molinos que proporcionan diferente nivel de energía de molienda. Utilizó un molino centrífugo de baja energía (Pulverisette 6, Fritsch) y un molino de alta energía tipo SPEX. En este trabajo, se observa como la molienda llevada a cabo a mayor energía disminuye mucho el tamaño de partícula del material, reduciendo por tanto la capacidad de captura. Esto es debido a que existe una mayor tendencia de los sólidos de CaO a aglomerarse y sinterizarse una vez molidos. Esta aglomeración y sinterización se ve promovida aún más cuando las muestras molidas a alta energía son cicladas a alta temperatura y alto contenido de CO_2 en la calcinación, condiciones realistas, produciendo así nanocristales de CaO de un tamaño mucho más grande que los obtenidos en moliendas menos enérgicas. El efecto negativo de la molienda es menos pronunciado en la dolomita debido a que los granos inertes de MgO impiden la aglomeración y sinterización.

- ***Moliendas en medio húmedo***

Según un estudio realizado por Alexey et al. [187], se ha conseguido una mejora en la actividad del CaO para la captura de CO_2 mediante activación mecánica en medio húmedo en agua. En este estudio, se demostró este tratamiento del material como ruta escalable para aumentar la efectividad de la captura de CO_2 ya que exhiben una capacidad de absorción superior durante numerosos ciclos con respecto a la caliza no molida. Esto se logró optimizando la duración y la velocidad de la molienda húmeda de un precursor puro de CaCO_3 para obtener partículas con características favorables.

Maryam et al. [186], también hicieron uso de la molienda húmeda para la activación del CaO en captura de CO₂. En este estudio, la muestra de CaCO₃ molida en un molino planetario con etanol, mantiene una alta cantidad de CO₂ absorbido, y por lo tanto presenta una mayor capacidad efectiva. Esto ocurre para un número limitado de ciclos, tras los cuales empieza a desactivarse.

- ***Moliendas con mezclas de carbonato y material inerte***

Sayyah et al. [186], informaron que la molienda planetaria húmeda de bolas podría mejorar sustancialmente la capacidad de absorción de CO₂ de los materiales basados en CaO con MgO como material inerte para mitigar la sinterización del CaO y aumentar la absorción del CO₂. Resultados similares fueron obtenidos por Alexey et al. [187].

Jian et al. [191], estudiaron el efecto de los soportes inertes en la capacidad de captura de CO₂ basados en hidróxido de Aluminio con caliza como fuente de CaO mediante molienda de bolas. Benitez-Guerrero et al. [90], estudiaron la modificación del CaO con Al₂O₃ mediante molienda seca de bolas con diferentes porcentajes de material inerte. Obteniendo que el porcentaje óptimo de alúmina para aumentar la conversión del CaO era del 5%.

- ***Tiempos de molienda***

Se han hecho estudios del efecto que tiene el tiempo de molienda en el material para su posterior ciclado. Benitez-Guerrero et al. [188], fijaron un tiempo de molienda óptimo, 90s para 1500 rpm, para posteriormente llevar a cabo los ciclos en condiciones de captura de CO₂. Para ello, realizaron un estudio del efecto que tenía en el tamaño de cristalita cuando se realizaba moliendas con diferentes tiempos de duración. En este trabajo, se seleccionó un tiempo bajo de molienda, ya que atendiendo a los resultados que obtuvieron, un aumento en el tiempo de molienda, no producía un menor tamaño de cristalita. También observaron que, para diferentes tipos de molinos, los tamaños que se obtienen varían de forma distinta con el tiempo, fijándose un tiempo de molienda óptimo de 120 min para obtener un tamaño de cristalita pequeño como en el primer tipo de molino estudiado.

Alexey et al. [187], también estudiaron el efecto que tenía el tiempo de molienda en el material. Observándose de nuevo que, a mayor tiempo de molienda, menor es el tamaño de partícula, obteniéndose en este caso un tiempo de molienda húmeda óptimo entre 2 y 48 horas para una mayor captura de CO₂.

1.3.1.3 Preparación de materiales basados en Ca.

Una estrategia alternativa a los pretratamientos expuestos en el epígrafe anterior consiste en la síntesis de compuestos a través de la adición controlada de materiales inertes con alta temperatura de Tamman para estabilizar la estructura de CaO [88, 100, 192]. También se han empleado diferentes métodos de síntesis con el objetivo de desarrollar nuevos materiales con mayor estabilidad y resistencia mecánica, incluidos los métodos de precipitación, molienda en seco o en húmedo, pirólisis por pulverización de llama y varias rutas sol-gel [193-200].

Existen multitud de estudios en búsqueda de nuevos materiales basados en CaO para aumentar y estabilizar la capacidad de captura de CO₂. Algunos ejemplos de los materiales inertes insertados más estudiados son los óxidos de Al, Mg, Zr, Ce, Cr, Si, Ti, Co, Y, Hf, Fe, W y La [88, 100, 132, 167, 177, 192, 195, 201-212]. Al₂O₃, MgO, SiO₂ y ZrO₂ son ejemplos de materiales recientemente probados para mejorar la reactividad de absorbentes basados en CaO durante la absorción/desorción de CO₂ en varios ciclos [88, 124, 167, 195, 199, 201, 202, 205, 206, 211, 213-215]. Sin embargo, encontrar una relación óptima entre el inerte y los materiales activos son motivo de preocupación para la mayoría de los estudios, ya que la presencia de una gran cantidad de material inerte en el absorbente para utilización industrial es indeseable debido a la disminución de la capacidad de absorción y la penalización económica.

Los subproductos a base de Ca producidos en algunas industrias han sido de interés como candidatos para la captura de CO₂. Se han llevado a cabo numerosos estudios con diferentes tratamientos de los distintos subproductos a base de Ca (escorias de acerías, cenizas volantes, cementos residuales, wolastonitas) [216-218]. Con estos subproductos tratados, se espera aumentar la capacidad de captura de CO₂ después del proceso de post-combustión [219]. La producción de acero es una de las mayores fuentes de emisión de CO₂ [220], por ello, el tratamiento de las escorias de acerías ha cobrado un gran interés

como posible precursor de CaO barato, abundante y no tóxico para la captura de CO₂ [221, 222]. En condiciones realistas de CaL apenas se ha explorado dicho material [223, 224]. Por ello, destaca la investigación llevada a cabo por Miranda-Pizarro et al. [225]. En dicho estudio, a partir de escorias de acería y ácido acético se obtuvo acetato de calcio casi puro e impurezas inertes de óxido metálico que posteriormente se ciclaron en condiciones realistas de captura de CO₂. Se obtuvo una mayor y estable capacidad de captura que cuando se cicla la caliza natural. Esta mejora fue debida a la presencia de impurezas de óxidos metálicos que permanecen inertes a lo largo de los ciclos. También, se obtuvo una calcinación completa en tiempo reducido y a menor temperatura, viéndose que la eficiencia del proceso aumentaría con un aumento de tiempo de unos minutos en el carbonatador debido a una fase difusiva bastante pronunciada.

También, han sido estudiados materiales basados en CaO con ácidos orgánicos para producir acetato de calcio, propionato de calcio o citrato de calcio para su uso en captura de CO₂ [135, 162, 226-229]. En estudios anteriores [211, 230, 231], se obtuvo una menor sinterización de las escorias de carburos tratadas con acetato si se adicionaban cantidades pequeñas de MgO. Otros autores [232], demostraron también que a mayor cantidad de Mg en el material se obtenía mayor conversión a lo largo de los ciclos debido a la presencia de material inerte que impedía la sinterización. Recientemente, Miranda-Pizarro et al. [173], realizó un estudio en condiciones realistas de operación para captura de CO₂ mediante acetatos mixtos de Ca y Ca-Mg. El resultado de tratar la dolomita con acetato de Ca, fue una mezcla de acetato de Ca-Mg y acetato de Ca. En cuanto a tratar la caliza con acetato de Ca, origina acetato de Ca y una pequeña cantidad de acetato de Ca-Mg. Este compuesto provoca una mayor eficiencia en la etapa de calcinación en comparación con la caliza natural debido a la baja cristalinidad que presenta. Sin embargo, ambos compuestos presentan menor capacidad de captura a lo largo de los ciclos a diferencia de los estudios reportados previamente. Esto se explica debido a las duras condiciones de calcinación con alta concentración de CO₂ que conlleva realizar el ciclado en condiciones realistas de planta, impide que el material se regenere. Sí se obtiene un resultado prometedor cuando al acetato mixto Ca-Mg se le introduce una etapa de recarbonatación en la fase difusiva de la carbonatación. Dicha mejora se debe a que, en el compuesto, la segregación del MgO del CaO se ralentiza, mitigando así la sinterización del material.

El óxido de sílice es un aditivo prometedor para la captura de CO_2 debido a que es un material distribuido ampliamente en la superficie de la tierra y en numerosos desechos sólidos, barato e inerte. Se han estudiado diversos métodos de síntesis avanzada para obtener materiales compuestos de Si/Ca, tales como coprecipitación [233] y sol-gel [234]. Sin embargo, considerando el tiempo de residencia limitado [95] y la demanda de producción a gran escala en un proyecto real, la síntesis rentable de materiales estabilizados con SiO_2 basados en CaO con una alta reactividad sigue siendo una prioridad de investigación.

Ha sido demostrado que la sílice nanoestructurada, tanto en forma de tamices moleculares [235] como de nanopartículas [236], aumenta la dispersión de los aglomerados de CaO [236] y, por tanto, mitigan la sinterización del CaO [237]. Este comportamiento, se atribuye a la formación de silicatos de calcio cuando se opera a altas temperaturas, proporcionando estabilidad térmica al esqueleto de CaO para la captura de CO_2 [238]. El uso de la biomasa de la cáscara de arroz, subproducto de la industria arrocería, es un método alternativo rentable para producir nanosílice en cantidades masivas. Este subproducto es prometedor en comparación a utilizar Aerosil para la síntesis de sílice nanoestructurada que es un material comercial caro. La ceniza de cáscara de arroz se ha utilizado como aditivo para sintetizar materiales basados en CaO para la captura de CO_2 [239, 240]. En este sentido, se han publicado varios trabajos sobre el uso de cáscara de arroz crudo para generar gránulos porosos de CaO para la captura de CO_2 con un rendimiento mejorado [241, 242].

La ceniza de la cáscara de arroz fue estudiada entre otros por Li et al. [239] y Chen et al. [240], mostrando una mejora en la capacidad de captura de CO_2 a lo largo de los ciclos con dicho compuesto. Esta mejora la atribuyeron a la formación de Ca_2SiO_4 , el cual tiene una temperatura de Tamman elevada e impide que el CaO sinterice. En nuestro grupo, Valverde et al. [236] y Sánchez-Jiménez et al. [237] indicaron que la sílice nanoestructurada, nano- SiO_2 , acelera la carbonatación y aumenta la capacidad de captura de CO_2 al doble con respecto a la caliza natural. Estos resultados mejorados, se deben a que, bajo condiciones realistas de trabajo, aumenta el área de contacto y la estabilidad térmica con este compuesto.

Yan et al. [243], sintetizó nanosílica a partir de desechos fotovoltaicos, SiCl_4 , obteniendo un rendimiento mejorado en comparación con la sílice comercial. Esta nanosílica derivada de residuos podría ser una buena fuente de material inerte y su

producción en planta es escalable, debido a la gran superficie específica y la alta estabilidad térmica que presenta. Posteriormente, Yan et al. [244] estudiaron por primera vez la adición en seco de nanosílica derivada de residuos fotovoltaicos, SiCl_4 , en materiales basados en CaO . Obtuvieron una capacidad de captura alta en condiciones de calcinación severas y carbonataciones rápidas. Un resultado relevante es la mejora de esta capacidad de captura debido a la formación de Ca_2SiO_4 durante el pretratamiento térmico que realizaron durante 2 h a 900°C , lo que impidió la sinterización, considerándolo, por tanto, una tecnología ecológica para la captura rápida de CO_2 a gran escala.

Entre la gran cantidad de materiales basados en CaO estudiados, los que contienen Al han sido especialmente investigados en diversas condiciones de CaL [88, 214, 245-247], debido a que la alta temperatura de Tamman proporciona estabilidad al esqueleto de CaO [88, 95, 100]. Florin et al. [248], estudiaron compuestos de Ca con diversas cantidades de mayenita, $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, después de calcinar a 800°C . Este compuesto se obtuvo mediante coprecipitación pasando CO_2 a través de una disolución acuosa de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Obtuvieron un aumento en la capacidad de captura de CO_2 a medida que crecía la cantidad de aluminato añadido debido a que proporciona estabilidad mecánica. Sin embargo, aumentar la cantidad de aluminato, significa una reducción del CaO activo, observándose que por encima del 15%, la capacidad de captura efectiva disminuye.

Broda et al. [88, 246], mediante la técnica de sol gel, sintetizaron materiales basados en Ca usando Al_2O_3 como material inerte. Utilizaron diferentes relaciones molares de $\text{Ca}^{2+}/\text{Al}^{3+}$, formándose en este estudio también pequeñas cantidades de $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$. Los resultados obtenidos de los ciclos indicaron que la relación molar de Ca/Al de 90/10, presentaba una mayor actividad. Recientemente, Benitez-Guerrero et al. [90], estudió el rendimiento del proceso de CaL a partir de compuestos basados en $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ sintetizados mediante molienda mecánica de nanoalumina con caliza para la captura de CO_2 . La fase cristalina formada en el ciclado en condiciones realistas de captura de CO_2 , $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, alcanza un valor más alto de conversión efectiva con un 5% en peso de Al_2O_3 que la caliza natural, ya que aumentar dicho porcentaje provoca un mayor consumo del CaO disponible y conlleva a una pérdida de actividad.

En cuanto al estudio de materiales basados en CaO con Zr como material inerte, Lu et al. [201] obtuvieron una mejora en la estabilidad en los ciclos cuando el material se basaba en ZrO_2/CaO en comparación con materiales basados en CaO con Si , Ti , Cr , Co

y Ce como material inerte preparados por química húmeda. Obtuvieron un mayor rendimiento de captura de CO₂ cuando se proporcionó una relación atómica 3:10 de Zr/CaO debido a que aportaban mayor estabilidad por mostrar gran porosidad interpartícula y alta área superficial debido al pequeño tamaño característico de las nanopartículas.

Guo et al. [249], estudiaron la incorporación de Zr en CaO mediante un método de sol-gel para la captura de CO₂. Se realizaron las medidas a 600 °C y 900 °C para carbonatar y calcinar, respectivamente. Mediante medidas de caracterización, demostraron la formación de CaZrO₃ y la ausencia de ZrO₂, lo que justifica que la incorporación de Zr aumente la captura de CO₂ ya que el CaZrO₃ formado posee una temperatura de fusión relativamente alta, en torno a 2345 °C, estabilidad térmica y química, buena resistencia al choque térmico y un coeficiente de expansión térmica relativamente bajo. Por ello, crean una barrera entre el grano de CaO, impidiendo el crecimiento y la aglomeración del CaO, mejorando el área superficial de los materiales y proporcionando estabilidad a lo largo de los ciclos. La muestra con una relación Ca/Zr de 30:1 fue la que mayor capacidad de captura y estabilidad presentó debido al pequeño tamaño de partículas que presentaba, la óptima distribución del tamaño de poro y la distribución uniforme de Ca y Zr.

También, Koirala et al. [195] estudiaron materiales basados en Zr y CaO utilizando la técnica FSP. Obtuvieron que para una relación molar alta de Zr/Ca, 5/10, el material presentaba una alta capacidad de captura de CO₂ y una buena estabilidad incluso con el transcurso de 1200 ciclos. Demostraron con técnicas de caracterización, que relaciones de Zr/Ca superiores a 0,5 la adición de Zr no conduce a CaZrO₃ adicional y, de hecho, se produce el enriquecimiento superficial del zirconio, que disminuye el CaO libre para la captura de CO₂. Como resultado, se observó una fuerte disminución en la capacidad de captura del material de Zr/Ca para una relación molar 6/10. El rendimiento mejorado del material Zr/Ca (5/10), puede atribuirse a nanopartículas de CaZrO₃ bien dispersas, así como a un área de superficie específica alta y un gran volumen de poro. El rendimiento de los materiales no se vio afectado cuando se probaron a una temperatura de calcinación alta de 900 °C. Incluso en estas condiciones severas, el material Zr/Ca (5/10) mantuvo una estabilidad excelente y un rendimiento óptimo durante 150 ciclos. Esta resistencia a la sinterización a altas temperaturas se atribuye a las nanopartículas de CaZrO₃ que actúan como barrera inerte evitando la aglomeración de partículas de CaO.

Radfarnia et al. [202], sintetizaron CaO estabilizado con Zr utilizando un método de síntesis con tensioactivos y ultrasonidos, caracterizado por producir materiales porosos de nanopartículas en comparación con otros métodos convencionales. Se obtuvo con este método estabilidad y una conversión óptima para una relación molar Zr/Ca de 3:10. Superar esta relación, llevo a un empeoramiento de la actividad multicíclica debido al debilitamiento de la estructura. Broda y Müller [203], estudiaron también mediante el método de sol-gel la incorporación de Zr en la estructura de CaO para la captura de CO₂. Utilizaron como precursor de Ca el Ca(CH₃OO)₂, el Ca(OH)₂ y el Ca(NO₃)₂. Obtuvieron una mayor capacidad de captura de CO₂ para una relación molar Ca/Zr de 95:5 en Ca(OH)₂ debido a que el tamaño de los cristales que se formaron fueron muy pequeños. Usar Ca(NO₃)₂ como precursor de calcio, proporcionó un área superficial y un volumen de poro bajo y, a su vez, una absorción de CO₂ muy pequeña. Observan la formación de CaZrO₃ como en otros artículos, obteniendo también óxidos mixtos a temperaturas de calcinación superiores de 1000 °C, como son CaZr₄O₉ y Ca₆Zr₁₉O₄₄. Zhao et al. [250], estudiaron el compuesto CaZrO₃/CaO a lo largo de los ciclos para captura de CO₂ en diferentes proporciones. Mostraron un mayor rendimiento que otros materiales basados en Zr de la literatura que usan también ruta húmeda. Para duras condiciones de operación, la composición del material que presentó mayor rendimiento fue el que se componía de un 30% de CaZrO₃ y un 70% de CaO. Esto fue debido a que el CaZrO₃ se encuentra presente y disperso dentro de la matriz porosa de CaO/CaCO₃, aunque, la principal razón que provoca la estabilidad a lo largo de los ciclos fue la formación de nanopartículas.

Antzara et al. [251], estudió el comportamiento de diversos materiales inertes en compuestos basados en CaO. Entre ellos, Al₂O₃, ZrO₂, La₂O₃ y MgO, en concreto el ZrO₂ mostró un excelente rendimiento aun siendo sometido a severas condiciones de operación, llegando a obtener más de un 70% de conversión después de 20 ciclos. El compuesto de CaZrO₃ fue preparado mediante autocombustión de sol-gel y se estudió en un lecho fluidizado. El rendimiento, fue alto en todas las condiciones investigadas, incluso a las altas velocidades espaciales requeridas para la fluidización. Su buen rendimiento fue también referenciado a que a lo largo de los ciclos conserva en gran medida su elevada área superficial inicial y morfología porosa.

1.3.2 Calcium Looping para almacenamiento termoquímico de energía solar concentrada (CaL-CSP)

En el apartado anterior se ha descrito y demostrado el uso del proceso de CaL para captura de CO₂. Una aplicación potencial del proceso de CaL es para el almacenamiento termoquímico de energía (TCES, Thermochemical Energy Storage) en plantas de energía solar concentrada (CSP), que se encuentra aún en la etapa de concepto [72, 252]. Debido a que se encuentran dentro de los llamados sistemas TCES, presenta unas posibilidades prometedoras de almacenamiento prolongado, sin pérdidas de energía y en un volumen reducido, empleando además minerales naturales, no tóxicos y extremadamente abundantes en la naturaleza como son los carbonatos [72]. Además, la densidad energética de almacenamiento del sistema, 3.2 GJ/m³, es notablemente superior a la densidad energética potencial de las sales fundidas actualmente utilizadas en las plantas comerciales CSP, 0.8 GJ/m³ [41]. Esta aplicación fue propuesta a finales de los 70 [110, 253, 254], aunque ha recobrado interés en los últimos años [58, 71-73, 255, 256]. Actualmente, como se mencionó previamente en el *apartado 1.3*, existen algunas plantas comerciales de CSP, pero sin integrar el proceso de CaL.

Para hacer eficiente esta integración, se ha investigado recientemente la metodología de pinch-analysis, para optimizar la recuperación energética en un proceso químico industrial, minimizando la inversión de capital [73, 126, 257]. Una conclusión principal de este estudio es que se pueden lograr altas eficiencias globales en la planta, superiores al 45 %, para la generación de energía eléctrica mediante el uso de un ciclo cerrado de CO₂ utilizando el método de CaL.

El sistema de integración CaL-CSP, *figura 1.17 y 1.18*, está formado por un calcinador solar, un compresor y un sistema de almacenamiento de CO₂, dos depósitos de sólidos para el almacenamiento del CaO y CaCO₃, un carbonatador y una unidad de potencia. Las temperaturas potencialmente altas que se obtienen en el receptor solar se utilizan para proporcionar la energía requerida para llevar a cabo la reacción endotérmica de calcinación del CaCO₃ [258]. Las corrientes de CO₂ y CaO derivadas de la calcinación se hacen pasar a través de un intercambiador de calor para extraer su calor sensible y después se almacenan a temperatura ambiente. Los sólidos de CaO se llevan a un tanque para su almacenamiento, mientras que la corriente de gas de CO₂ se almacena a alta presión en condiciones supercríticas. Por lo tanto, además de almacenamiento de energía

termoquímica y sensible, esta integración incluye almacenamiento de energía en forma de gas comprimido. Los tiempos de almacenamiento se pueden adaptar a las condiciones de almacenamiento y demanda de energía y pueden prolongarse hasta semanas o meses. La energía termoquímica almacenada se libera en el carbonatador según la demanda energética a través de la reacción exotérmica de carbonatación. El CO_2 que sale del carbonatador a alta temperatura y alta presión se utiliza para generar energía eléctrica por medio de una turbina de gas mediante el ciclo de Joule-Brayton [73, 259]. Esta corriente de CO_2 es recirculada de nuevo para llevar a cabo los ciclos sin intercambio de masa con el entorno ni con el fluido de transferencia térmica, siendo sólo necesaria la entrada de potencia para la compresión del CO_2 .

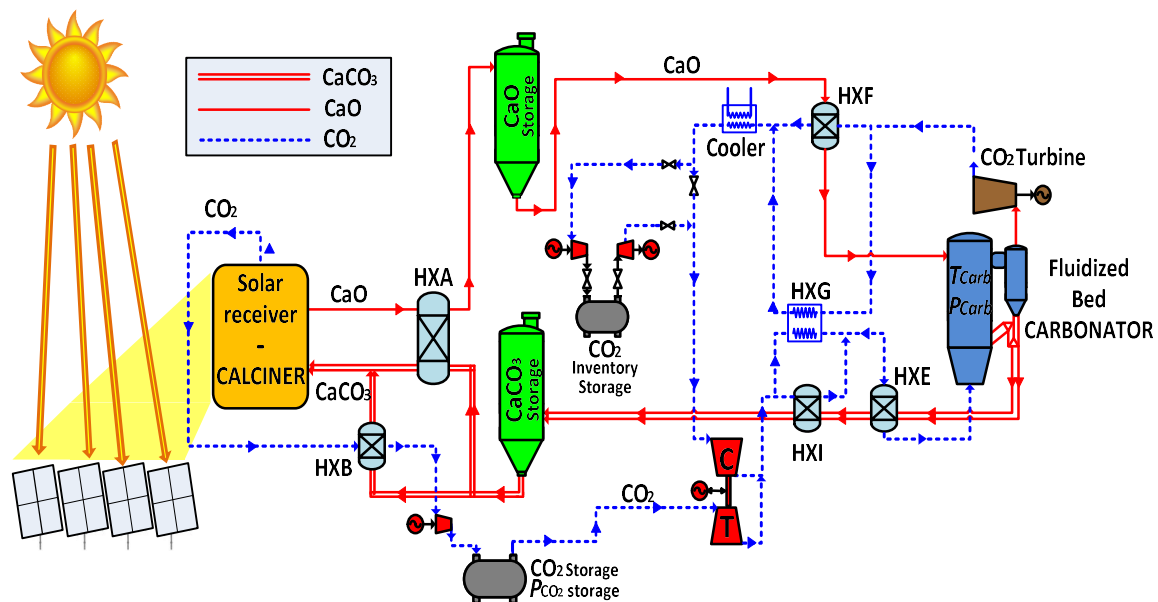


Figura 1.17. Diagrama de flujo del proceso de CaL para el almacenamiento de energía termoquímica en plantas de energía solar concentrada [72].

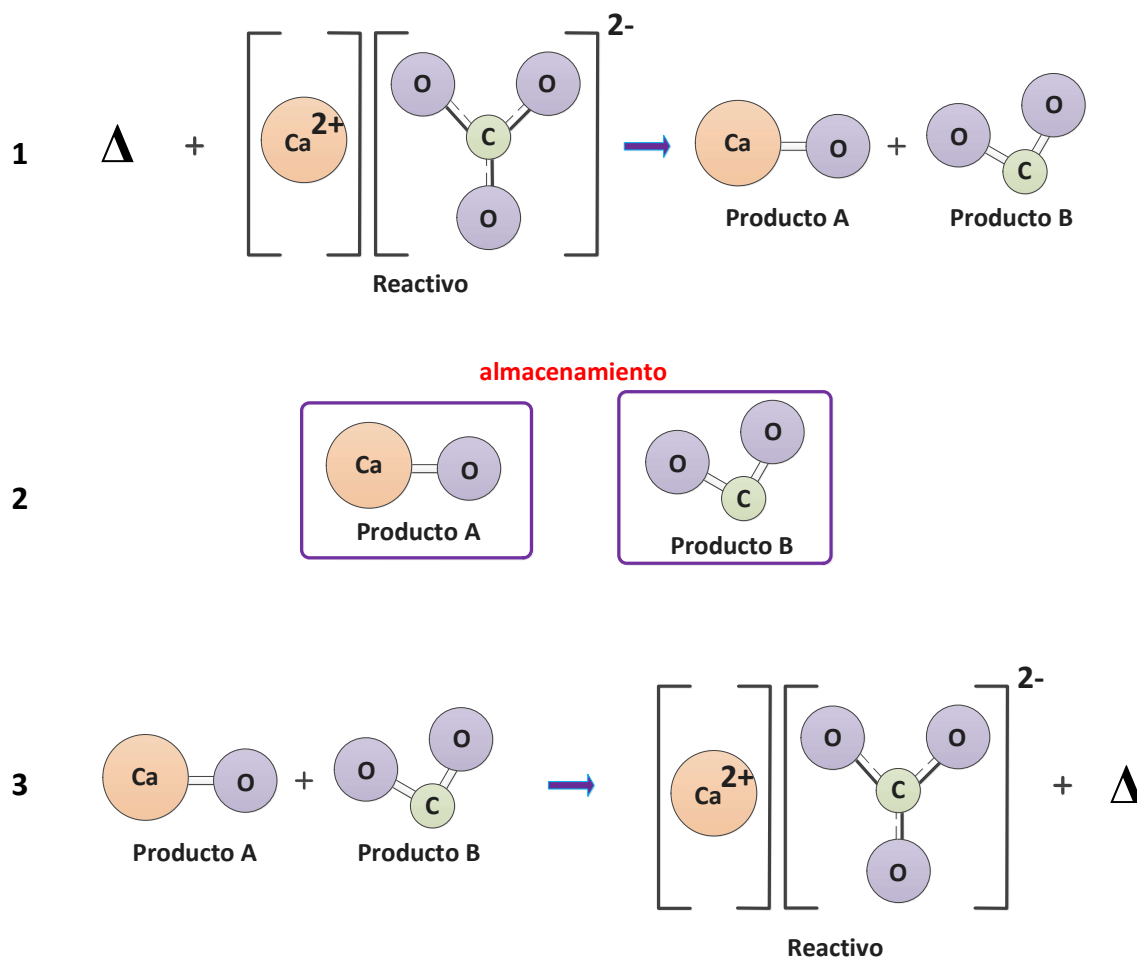


Figura 1.18. Representación esquemática de las etapas de un sistema de almacenamiento termoquímico de energía teniendo como ejemplo la reacción del carbonato cálcico [28].

Debido a que esta integración se encuentra actualmente en la etapa de concepto, es muy importante tener conocimiento sobre el comportamiento de los materiales que se van a utilizar, así como conocer los factores que afectarían a la desactivación del material. Los estudios realizados con estos materiales para la captura de CO_2 , **apartado 1.3.1**, proporcionan información de gran interés sobre cómo maximizar esta integración. Aunque las condiciones del proceso son completamente diferentes, el comportamiento del material con los pretatamientos tanto térmicos como mecánicos, la cinética de ambas etapas del ciclado y la modificación del material de CaO con material inerte proporcionan una idea de cómo proceder con la investigación de estos materiales para esta integración.

Por otra parte, para obtener una máxima eficiencia en la integración CaL-CSP , han de tenerse en cuenta los parámetros que optimicen el rendimiento en plantas de energía solar concentrada:

❖ Minimizar lo máximo posible la temperatura de operación en el calcinador. Operar a menor temperatura presenta las siguientes ventajas:

- ✓ Reducción de pérdidas térmicas por radiación y convección del receptor. El rendimiento máximo teórico del calcinador depende significativamente de la temperatura de operación, pérdida radiativa $\approx T_R^4$ [260].
- ✓ Permite emplear materiales más económicos, ya que a medida que aumentamos la temperatura, los materiales tienden a ser más específicos y costosos. Los sistemas actuales de receptores centrales comerciales funcionan a temperaturas inferiores a 600 °C.
- ✓ El trabajo con temperaturas menores es mucho más fácil y cómodo.

❖ Aumentar lo máximo posible la temperatura de operación en el carbonatador. Operar a mayor temperatura presenta ventajas e inconvenientes:

- ✓ Aumento de eficiencia en la producción de energía eléctrica. Esto se debe a que los ciclos de potencia, mediante los cuales se transforma la energía térmica (energía de la carbonatación) en energía eléctrica, son más eficientes a medida que aumenta la temperatura máxima del ciclo.
- ✓ Aumentar la temperatura hasta valores cercanos al equilibrio, la velocidad de reacción se hace muy lenta. Esta temperatura por lo tanto está condicionada por la temperatura de equilibrio de la reacción.
- ✓ Mantener la temperatura a altas temperaturas sin oscilaciones no es fácil. Por tanto, hay que elegir una temperatura que esté en compromiso con el equilibrio y con la conservación a lo largo del tiempo de temperatura fijada.

Así, de acuerdo con el esquema de integración propuesto [72, 73, 252, 261] la reacción exotérmica de carbonatación se llevaría a cabo a altas temperaturas, 850 °C o superiores, en un entorno de alta presión parcial de CO₂ para evitar la calcinación. Por otro lado, la reacción endotérmica de calcinación podría realizarse en el receptor solar a una temperatura relativamente baja y en una atmósfera en ausencia de CO₂. Estas condiciones de calcinación podrían minimizar la sinterización y permitirían reducir los costes del receptor solar, ya que se podrían utilizar receptores solares basados en aleaciones metálicas, teniendo la capacidad de calentar el gas de trabajo hasta 800 °C, siendo más baratos y actualmente ya maduros en la industria [262].

En cuanto al almacenamiento del CO_2 , los resultados de la simulación muestran que en condiciones supercríticas y a temperatura ambiente ($25\text{ }^\circ\text{C}$) se requiere una presión mínima de 65 bar para una planta de CSP de 100 MWth con 12 horas de trabajo [72]. Esto generaría un volumen de almacenamiento alrededor de unos 700 m^3 . Este volumen de almacenamiento se puede lograr mediante el uso de varios tanques disponibles en el mercado que cubren un área reducida en comparación con la gran superficie disponible en las plantas de torre de CSP. En general, el sistema permitiría almacenar 1780 kJ/kg de CaCO_3 , que corresponde a la entalpía de reacción, 630 kJ/kg como calor sensible y 140 kJ/kg como calor recuperable para la compresión del CO_2 . Se lograría una eficiencia global térmica a eléctrica del 45 % aproximadamente si se asume una conversión de CaO a lo largo de los ciclos de 0.5. Si la conversión del CaO fuera mayor, esta eficiencia aumentaría.

Como se ha visto, en la integración de CaL-CSP, las condiciones de calcinación/carbonatación bajo las cuales se ciclarían los sólidos para maximizar la eficiencia global de la planta CaL-CSP difieren de las utilizadas en el proceso de CaL para la captura y almacenamiento de CO_2 .

Las ventajas que presenta esta integración, CaL-CSP, con respecto a los sistemas implantados actualmente de CSP con sales fundidas, son las siguientes:

- **Calcinación:** La calcinación del CaCO_3 para el almacenamiento de energía térmica solar presenta numerosas ventajas [259], debido a que la materia precursora posee una gran densidad energética (1.7 MJ/kg de calor latente y 0.87 MJ/kg de calor sensible), muy superior a los valores típicos que presentan las sales fundidas [46].
- **Carbonatación:** puede llevarse a cabo a alta temperatura ($> 850\text{ }^\circ\text{C}$) bajo CO_2 puro para maximizar la eficiencia termoeléctrica, que permite superar los límites de temperatura actuales ($550\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$) en plantas comerciales de CSP donde el calor se almacena en sales fundidas. La aplicación de altas temperaturas para carbonatar haría posible la utilización de una turbina de gas para la producción de energía eléctrica, obteniendo una mayor eficiencia en comparación con las turbinas a vapor usadas en plantas CSP convencionales.

- **Almacenamiento de los reactivos:** pueden almacenarse a temperatura ambiente en oposición a las sales fundidas, que deben mantenerse siempre a temperaturas superiores a 200 °C para evitar la solidificación de éstas. Además, la energía solar no solamente podría ser almacenada sino también transportada (en forma de CaO) para su empleo en otras aplicaciones industriales que requiriesen calor.

A continuación, se mostrará varios prototipos de operación en plantas CSP para almacenamiento de energía termoquímica a partir de carbonatos naturales o materiales compuestos, con el fin de maximizar la integración CaL-CSP y la eficiencia del proceso.

1.3.2.1 CaL con calcinaciones en Helio para almacenamiento termoquímico de energía solar concentrada (CaL-CSP-He)

Para hacer eficiente la integración CaL-CSP, se han analizado determinadas condiciones de calcinación/carbonatación con el objetivo de mitigar la pérdida de reactividad del CaO con el número de ciclos en plantas CSP.

Se ha demostrado que utilizando helio se puede lograr una calcinación rápida del CaCO_3 a 700 °C, debido a la alta conductividad térmica que posee (0.152 W/(K·m)), así como a la alta difusividad del CO_2 en este gas [263-266]. La calcinación a baja temperatura y a baja presión de CO_2 evitaría que el CaO regenerado se sinterice excesivamente como ocurre en condiciones más severas [190, 261, 267]. Esta mitigación de la sinterización preservaría una alta área superficial de CaO disponible para la carbonatación en la siguiente etapa del ciclo. Estas temperaturas moderadas son deseables en la tecnología CSP, ya que permitirían utilizar receptores solares económicos basados en aleaciones metálicas y capaces de calentar el gas de trabajo hasta 800 °C [262]. Otra ventaja que presenta el uso del Helio, es que se podría separar del CO_2 liberado durante la calcinación por medio de membranas comerciales, lo que permitiría recircularlo al calcinador, mientras que el CO_2 se almacenaría [268, 269]. Un esquema de la integración CaL en plantas CSP utilizando He como gas para calcinar se muestra en la *figura. 1.19*.

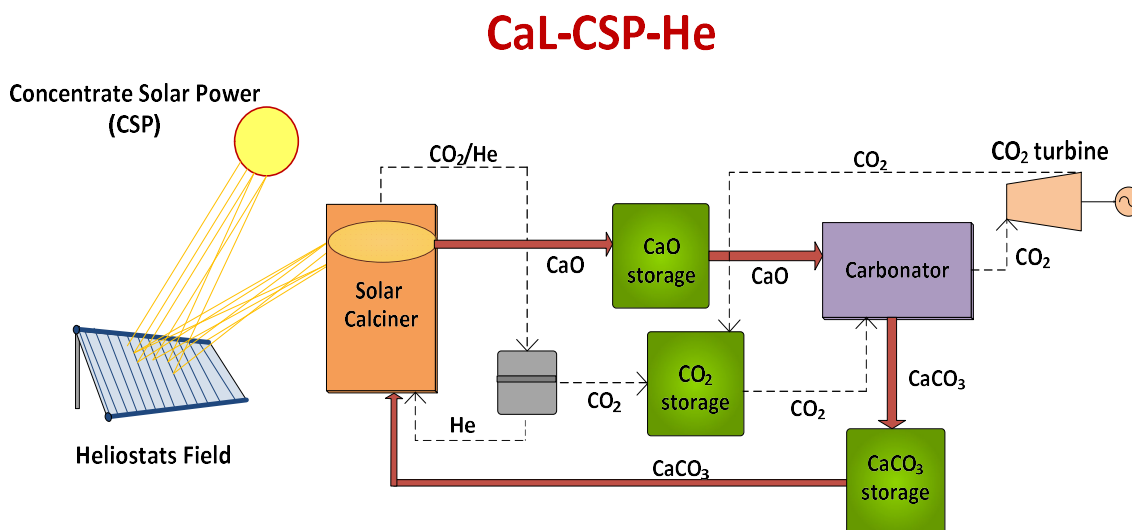


Figura 1.19. Diagrama de flujo del sistema de integración CaL-CSP para almacenamiento de energía termoquímica en condiciones de CaL-CSP-He. Una descripción detallada se encuentra en [72].

El esquema de integración que se ha descrito presenta numerosas ventajas, pero también presenta una importante penalización energética al proceso debido a que hay que contar con un gasto económico para implantar y mantener las membranas selectivas de separación CO_2/He [270]. Además, son necesarios más estudios para probar la aplicabilidad de tales membranas en los flujos de gas requeridos en la aplicación. En trabajos previos, se ha demostrado que, aunque el sistema es complejo debido al uso de membranas, la calcinación en helio es rápida y la actividad multicíclica de los carbonatos es alta [261, 263].

Por ello, se sigue investigando el desarrollo de nuevas condiciones eficientes para esta tecnología de integración CaL-CSP. A continuación, se presentará otro modelo de integración estudiado en esta tesis.

1.3.2.2 CaL mediante ciclo cerrado de CO₂ para almacenamiento termoquímico de energía solar concentrada (CaL-CSP-CO₂)

Muy recientemente, se ha propuesto un esquema de integración CaL-CSP alternativo para reducir el coste de capital, basado en un ciclo cerrado de CO₂ en el que tanto la calcinación como la carbonatación se llevarían a cabo en flujo de CO₂ puro, *figura 1.20*, evitando así el uso de membranas selectivas para separar los gases. De acuerdo con las simulaciones del proceso [72], se puede lograr una alta eficiencia en condiciones de ciclo cerrado de CO₂ (CaL-CSP-CO₂). Sin embargo, se necesitarían altas temperaturas, aproximadamente 950 °C, para alcanzar la calcinación total del CaCO₃ en CO₂ puro, lo que afectaría a la actividad del CaO regenerado en cada ciclo.

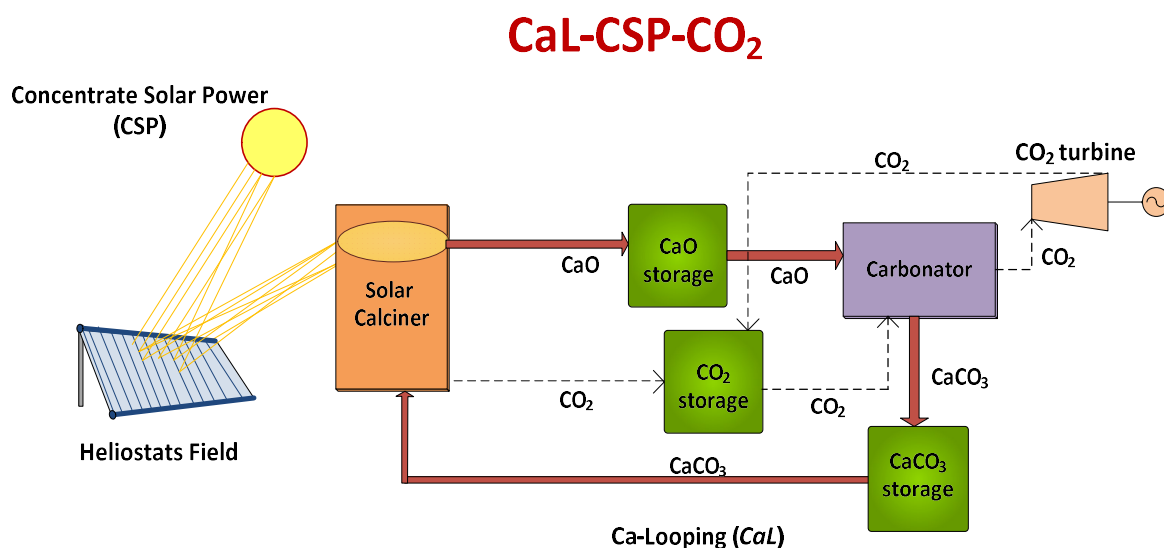


Figura 1.20. Diagrama de flujo del sistema de almacenamiento de energía termoquímica de CaL para plantas de energía solar concentrada bajo condiciones CSP-CO₂. Una descripción detallada se encuentra en [72].

Como ya se ha comentado, estos procesos de ciclado en condiciones más severas que en helio, producen la desactivación del material durante los sucesivos ciclos provocando así una pérdida en la eficiencia del proceso. En estas condiciones, aunque el material se desactive más debido a los entornos de operación, se puede compensar con la penalización que llevaría el uso de membranas separadoras de CO₂/He. Por ello su estudio es muy relevante a la hora de decidir las condiciones más eficientes para esta integración.

1.3.2.3 CaL en ciclo cerrado de CO₂ y presión para almacenamiento termoquímico de energía solar concentrada (CaL-CSP-CO₂-P)

De acuerdo con las simulaciones del proceso [72], la máxima eficiencia global se lograría en condiciones de CaL que implicasen carbonataciones a alta presión de CO₂ (3 bar) y alta temperatura (> 850 °C) en un ciclo cerrado de CO₂, *figura 1.21* [72]. Estos resultados se basan en la suposición de que la actividad del CaO a lo largo de los ciclos de calcinación/carbonatación no se ve afectada por la presión de CO₂ en el reactor. De hecho, cabría esperar que la reacción de carbonatación mejorara a una presión alta de CO₂ de acuerdo con estudios experimentales y teóricos sobre la cinética de la reacción [72, 115]. Sin embargo, este estudio solo se centró en la carbonatación en una etapa y no se investigó el efecto producido en el material tras someterlo a sucesivos ciclos de calcinación y carbonatación a alta presión en lo relativo a su actividad multicíclica [72].

El proceso de Calcium Looping sería el mismo en condiciones CaL-CSP-CO₂-P, pero ambas etapas, carbonatación y calcinación, se llevarían a cabo bajo CO₂ puro, y alta presión en el carbonatador, *figura 1.22*. Para operar en estas condiciones, hay que tener en cuenta el equilibrio termodinámico de la reacción, *figura 1.12*, para optimizar las temperaturas de trabajo. Con una presión operativa de 1 bar de CO₂ puro, la temperatura máxima de carbonatación del material es aproximadamente 895 °C [271]. Sin embargo, cerca de la temperatura de equilibrio, la velocidad de carbonatación es muy lenta [272]. Por lo tanto, para llevar a cabo estas condiciones de operación y que la velocidad de reacción sea lo suficientemente rápida, se operaría a una temperatura de carbonatación de 850 °C. Por otro lado, la temperatura de calcinación para este proceso, se fija a 1000 °C para que la cinética de la reacción sea rápida en los tiempos de residencia fijados.

Una posible estrategia para ahorrar costos de capital y complejidad técnica es usar un solo reactor como calcinador y carbonatador, *figura 1.23* [273]. Dado que ambas etapas se llevarían a cabo en ciclos de un día, esta simplificación podría ser factible. Sin embargo, no está claro si la actividad del CaO regenerado en cada ciclo se verá afectada en la práctica por mecanismos limitantes relevantes, como la sinterización, que podría incrementarse significativamente a altas presiones de CO₂ y a altas temperaturas.

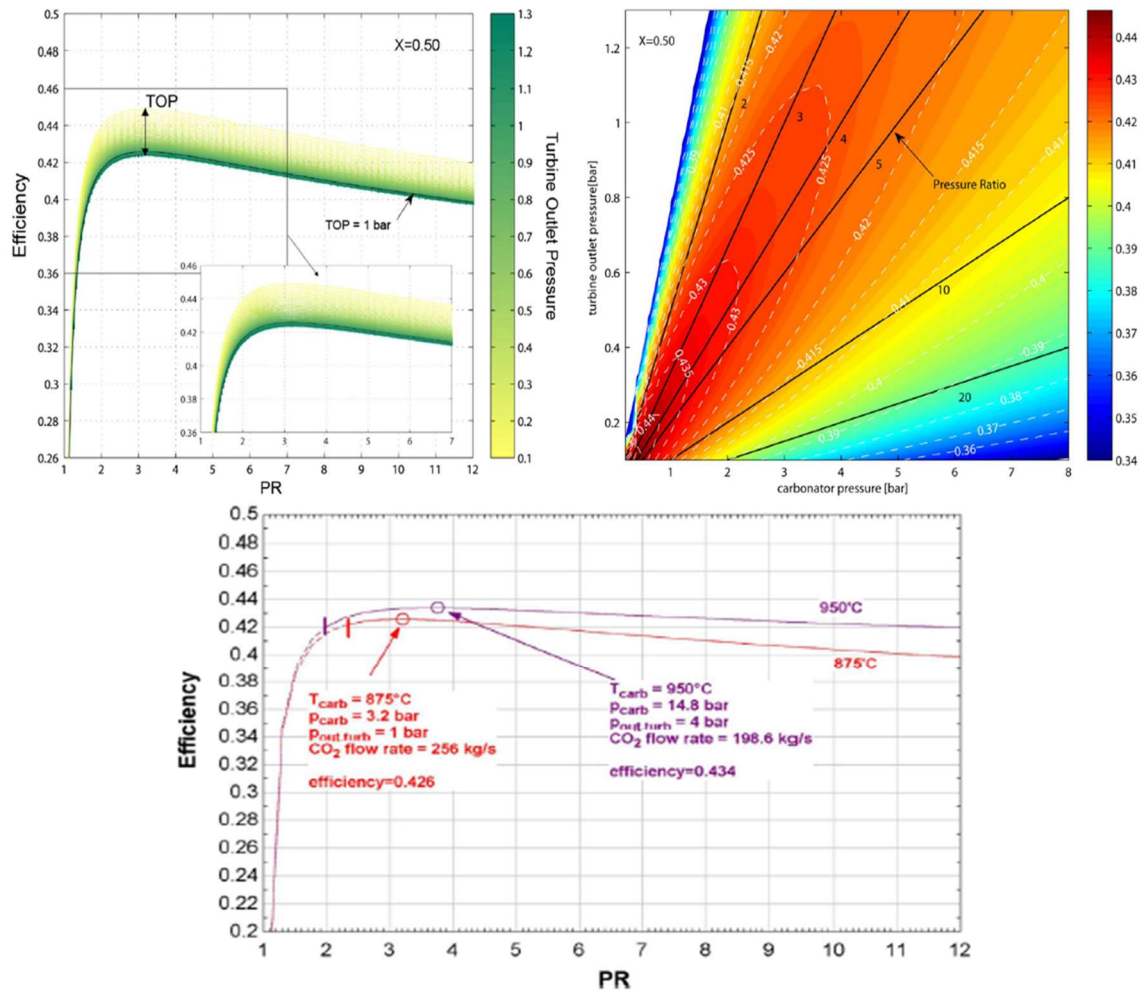


Figura 1.21. Arriba izquierda: Eficiencia de la planta en función de la relación de presiones (PR) de salida del carbonatador a la turbina (para una conversión de CaO fija de 0.5) y la presión de salida de la turbina, TOP, (escala sombreada). La línea continua corresponde a TOP = 1 bar. Arriba derecha: Gráfica del contorno de la eficiencia (suponiendo un valor constante de conversión de CaO de 0.5) en función de la presión de salida del carbonatador y de la turbina. Las líneas negras indican un valor constante de relación de presión. Abajo: Eficiencia en función de la PR para diferentes valores de temperatura de carbonatación y presión de salida de la turbina [72].

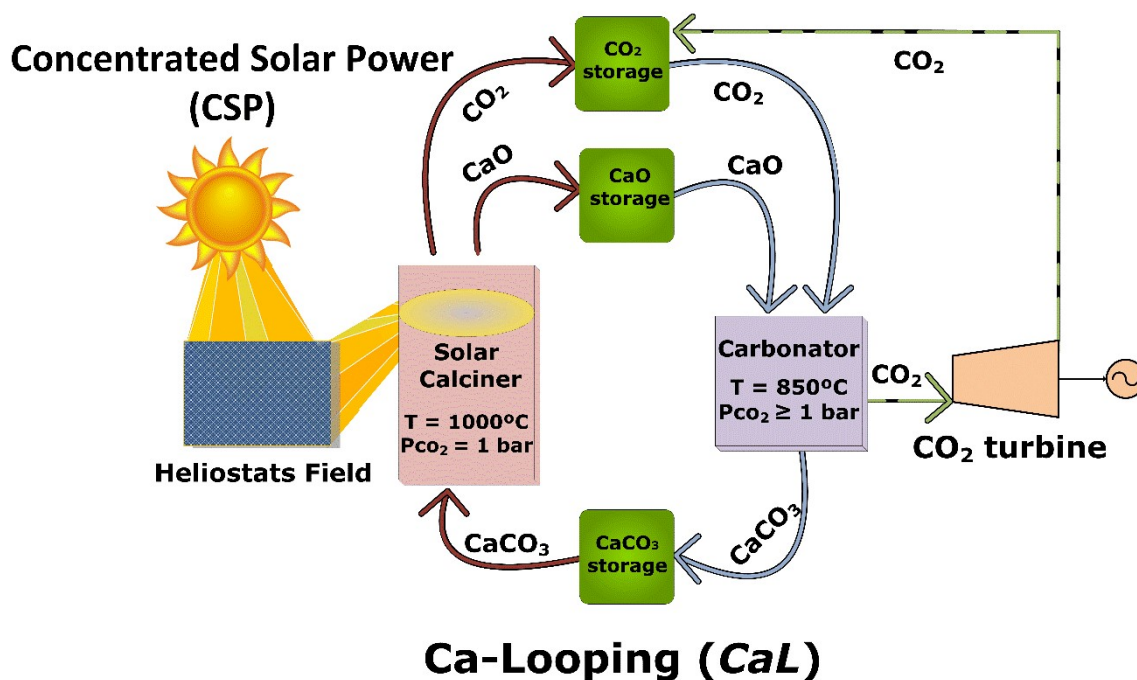


Figura 1.22. Diagrama de flujo del sistema de almacenamiento termoquímico de energía para plantas de energía solar concentrada, utilizando CaO . Una descripción detallada se encuentra en [72].

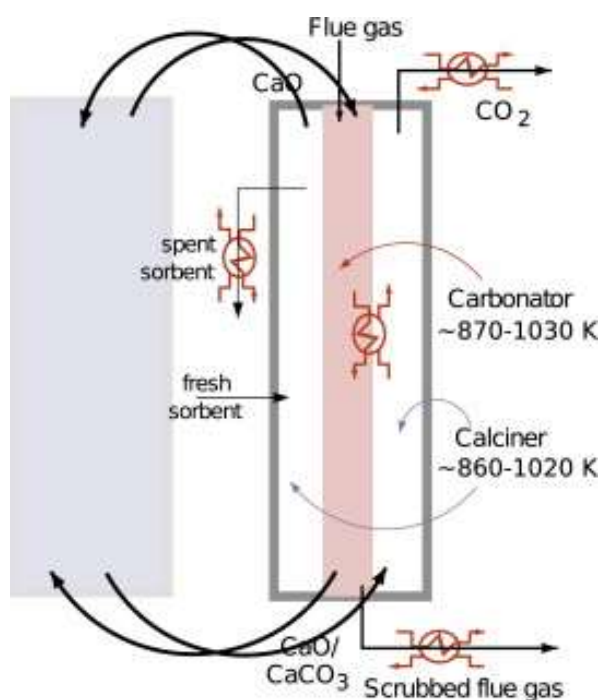


Figura 1.23. Esquema del sistema Endex para la captura de CO_2 mediante CaL . La duplicación de las unidades del reactor sugerida por la unidad sombreada no es esencial, sino que introduce el concepto de Endex con el fin de aumentar la escala modular y la eficacia de la transferencia de material [273].

1.4. REFERENCIAS

1. Montzka, S.A., E.J. Dlugokencky, and J.H. Butler, *Non-CO₂ greenhouse gases and climate change*. Nature, 2011. **476**: p. 43.
2. Serreze, M.C., *Understanding Recent Climate Change*. Conservation Biology, 2010. **24**(1): p. 10-17.
3. Cassia, R., et al., *Climate change and the impact of greenhouse gasses: CO₂ and NO, friends and foes of plant oxidative stress*. Frontiers in Plant Science, 2018. **9**.
4. *Global Energy & CO₂ Status Report 2017*. March 2018; Available from: <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/GECO2017.pdf>.
5. *Global Energy & CO₂ Status Report 2017. The latest trends in energy and emissions in 2017*. 2018 19-06-2018]; Available from: <http://www.iea.org/geco/emissions/>.
6. *The Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)*. [cited 2018; Available from: <http://www.ipcc.ch/organization/organization.shtml>.
7. *Unidos por el clima*. 2007: Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático.
8. Gerendas-Kiss, S.A. *Breve historia de las COP – Conferencias sobre el Cambio Climático*. Publicado septiembre 2015 – Actualizado a febrero de 2018 15-06-2018]; Available from: <https://sgerendask.com/breve-historia-de-las-cop-conferencias-sobre-el-cambio-climatico/>.
9. García, K. *Carbon dioxide levels on our planet keeps soaring-scientists report*. June 15, 2018]; Available from: <http://economicdailygazette.com/uncategorized/carbon-dioxide-levels-on-our-planet-keeps-soaring-scientists-report/531>.
10. Planelles, M., *La Cumbre de París cierra un acuerdo histórico contra el cambio climático*, in Ediciones El País S.L. 22 JUN 2016.
11. Ervin, G., *Solar heat storage using chemical-reactions*. Journal of Solid State Chemistry, 1977. **22**(1): p. 51-61.
12. *International energy agency. World energy outlook; 2013*.
13. Djordjevic, M., *AIE: El crecimiento de la demanda de energía se duplica en 2017, viento y sol tuvieron un año excepcional*. PV magazine, Marzo 23, 2018.
14. Raso, C. *Suben las emisiones globales de CO₂ después de tres años de estancamiento*. 3/04/2018 19/06/2018]; Available from: <http://www.eleconomista.es/energia/noticias/9044279/04/18/Suben-las-emisiones-globales-de-CO2-despues-de-tres-anos-de-estancamiento.html>.
15. Mosquera, P. *El avance hacia los objetivos mundiales en energía sostenible es decepcionante*. 02 de mayo de 2018 19 de Junio de 2018]; Available from: <https://www.energias-renovables.com/panorama/el-avance-hacia-los-objetivos-mundiales-en-20180502>.
16. Zhang, H.L., et al., *Concentrated solar power plants: Review and design methodology*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013. **22**: p. 466-481.
17. Llorente García, I., J.L. Álvarez, and D. Blanco, *Performance model for parabolic trough solar thermal power plants with thermal storage: Comparison to operating plant data*. Solar Energy, 2011. **85**(10): p. 2443-2460.
18. Müller-Steinhagen, H. and F. Trieb, *Concentrating solar power, - A review of the technology*. Vol. 18. 2004. 43-50.
19. Barlev, D., R. Vidu, and P. Stroeve, *Innovation in concentrated solar power*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2011. **95**(10): p. 2703-2725.
20. 2010, I.E.A.T.r.c.s.p.

21. Agalit, H., et al., *Numerical investigations of high temperature packed bed TES systems used in hybrid solar tower power plants*. Solar Energy, 2015. **122**: p. 603-616.
22. Villasante, C. *Tecnologías Solares Termoeléctricas*. Available from: <http://www.sc.ehu.es/sbweb/energias-renovables/temas/termoelectrica/revision/revision.html>.
23. *Casi 5 GW de energía termosolar instalada en el mundo*. Jueves, 19 de abril de 2018 15 de junio de 2018]; Available from: <https://www.energias-renovables.com/termosolar/casi-5-gw-de-energia-termosolar-instalada-20180419>.
24. *Technology roadmap: solar thermal electricity - 2014 edition*, in, *International Energy Agency (IEA) report*, 2014.
25. Pelay, U., et al., *Thermal energy storage systems for concentrated solar power plants*. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2017. **79**: p. 82-100.
26. R. Martínez Campillo "El almacenamiento de energía en sistemas eléctricos de potencia: centrales hidroeléctricas reversibles". *Iberdrola Generación*.
27. Gil, A., et al., *State of the art on high temperature thermal energy storage for power generation. Part 1-Concepts, materials and modellization*. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2010. **14**(1): p. 31-55.
28. Abedin, A.H. and M.A. Rosen, *Closed and open thermochemical energy storage: Energy- and exergy-based comparisons*. Energy, 2012. **41**(1): p. 83-92.
29. Medrano, M., et al., *State of the art on high-temperature thermal energy storage for power generation. Part 2-Case studies*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2010. **14**(1): p. 56-72.
30. Kumar, A.S., S.K. , *A Review on Thermal Energy Storage unit for solar thermal power plant application*. Energy Procedia, 2015. **74**: p. 462-469.
31. Abedin, A.H. and M.A. Rosen, *A critical review of Thermochemical Energy Storage Systems*. The Open Renewable Energy Journal, 2011. **4**: p. 42-46.
32. Ayappan, S.M., K.; Sreenarayanan, V.V., *Performance improvement studies in a solar greenhouse drier using sensible heat storage materials*. Heat Mass Transf, 2016. **52**: p. 459-467.
33. Sarbu, I. and C. Sebarchievici, *A Comprehensive Review of Thermal Energy Storage*. Vol. 10. 2018.
34. Alva, G., et al., *Thermal energy storage materials and systems for solar energy applications*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017. **68**: p. 693-706.
35. Gonzalez-Roubaud, E., D. Perez-Osorio, and C. Prieto, *Review of commercial thermal energy storage in concentrated solar power plants: Steam vs. molten salts*. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2017. **80**: p. 133-148.
36. Kearney, D., et al., *Engineering aspects of a molten salt heat transfer fluid in a trough solar field*. Energy, 2004. **29**(5): p. 861-870.
37. Fernández, A.G., et al., *Development of new molten salts with LiNO₃ and Ca(NO₃)₂ for energy storage in CSP plants*. Applied Energy, 2014. **119**: p. 131-140.
38. Rodríguez, I., et al., *Modular object-oriented methodology for the resolution of molten salt storage tanks for CSP plants*. Applied Energy, 2013. **109**: p. 402-414.
39. Sang, L., et al., *Mixed metal carbonates/hydroxides for concentrating solar power analyzed with DSC and XRD*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2015. **140**: p. 167-173.

40. Wu, Y.-t., et al., *Improving the thermal properties of NaNO₃-KNO₃ for concentrating solar power by adding additives*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017. **160**: p. 263-268.
41. Ortega-Fernández, I., et al., *Thermophysical characterization of a by-product from the steel industry to be used as a sustainable and low-cost thermal energy storage material*. Energy, 2015. **89**: p. 601-609.
42. Peng, Q., et al., *The preparation and properties of multi-component molten salts*. Applied Energy, 2010. **87**(9): p. 2812-2817.
43. Peng, Q., et al., *Design of new molten salt thermal energy storage material for solar thermal power plant*. Applied Energy, 2013. **112**: p. 682-689.
44. Vignarooban, K., et al., *Heat transfer fluids for concentrating solar power systems - A review*. Applied Energy, 2015. **146**: p. 383-396.
45. Fernandez, A.G., et al., *Development of new molten salts with LiNO₃ and Ca(NO₃)₂ for energy storage in CSP plants*. Applied Energy, 2014. **119**: p. 131-140.
46. Kuravi, S., et al., *Thermal energy storage technologies and systems for concentrating solar power plants*. Progress in Energy and Combustion Science, 2013. **39**(4): p. 285-319.
47. Siva Reddy, V., et al., *State-of-the-art of solar thermal power plants-A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013. **27**: p. 258-273.
48. Jemmal, Y., N. Zari, and M. Maaroufi, *Thermophysical and chemical analysis of gneiss rock as low cost candidate material for thermal energy storage in concentrated solar power plants*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2016. **157**: p. 377-382.
49. International Energy Agency (IEA). *Compact Thermal Energy Storage: Material Development and System Integration. Annex text (draft), Task 42, Annex 28, Solar Heating and Cooling Programme, 2008*.
50. B. Cárdenas, N.L., *High temperature latent heat thermal energy storage: phase change materials, design considerations and performance enhancement techniques*. Renew Sustain Energy Rev, 2013. **27**: p. 724-737.
51. M.M. Farid, A.M.K., S.A.K. Razack, S. Al-Hallaj, *A review on phase change energy storage: materials and applications*. Energy Convers Manag, 2004. **45**: p. 1597-1615.
52. Weber, R.D., V. *Long-term heat storage with NaOH*. Vacuum, 2008. **82**(7): p. 708-716.
53. Lahmidi, H.M., S.; Goetz, V., *Definition, test and simulation of a thermochemical storage process adapted to solar thermal systems*. Sol. Energy, 2006. **80** (7): p. 883-893.
54. Zondag, H.v.E., M.; He, Z.; Schuitema, R.; van Helden, W., *Characterization of MgSO₄ for Thermochemical Storage. Second International Renewable Energy Storage Conference (IRES II), Bonn, Germany. November 19-21, 2007*.
55. Azpiazu, M.N.M., J.M.; Vazquez, A., *Heat recovery from a thermal energy storage based on the Ca(OH)₂/CaO cycle*. Appl. Therm. Eng., 2003. **23**(6): p. 733-741.
56. N'Tsoukpoe, K.E., et al., *A review on long-term sorption solar energy storage*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2009. **13**(9): p. 2385-2396.
57. Mahlia, T.M.I., et al., *A review of available methods and development on energy storage; technology update*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014. **33**: p. 532-545.

58. Pardo, P., et al., *A review on high temperature thermochemical heat energy storage*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014. **32**: p. 591-610.
59. Paksoy, H.Ö., *Thermal Energy Storage for sustainable energy consumption: Fundamentals, case studies and design*. Springer, Netherlands, 2007.
60. Li, T.X., et al., *A novel solid-gas thermochemical multilevel sorption thermal battery for cascaded solar thermal energy storage*. Applied Energy, 2016. **161**: p. 1-10.
61. Flamant, G. and G. Olalde, *High-temperature solar gas heating comparison between packed and fluidized-bed receivers .I*. Solar Energy, 1983. **31**(5): p. 463-471.
62. Blamey, J., et al., *The calcium looping cycle for large-scale CO₂ capture*. Progress in Energy and Combustion Science, 2010. **36**(2): p. 260-279.
63. Lisbona, P., A. Martinez, and L.M. Romeo, *Hydrodynamical model and experimental results of a calcium looping cycle for CO₂ capture*. Applied Energy, 2013. **101**: p. 317-322.
64. Romano, M.C., *Modeling the carbonator of a Ca-looping process for CO₂ capture from power plant flue gas*. Chemical Engineering Science, 2012. **69**(1): p. 257-269.
65. Perejón, A., et al., *The Calcium-Looping technology for CO₂ capture: On the important roles of energy integration and sorbent behavior*. Applied Energy, 2016. **162**: p. 787-807.
66. Dean, C.C., et al., *The calcium looping cycle for CO₂ capture from power generation, cement manufacture and hydrogen production*. Chemical Engineering Research and Design, 2011. **89**(6): p. 836-855.
67. Dean, C.C., D. Dugwell, and P.S. Fennell, *Investigation into potential synergy between power generation, cement manufacture and CO₂ abatement using the calcium looping cycle*. Energy & Environmental Science, 2011. **4**(6): p. 2050-2053.
68. Shimizu, T., et al., *A Twin Fluid-Bed Reactor for Removal of CO₂ from Combustion Processes*. Chemical Engineering Research and Design, 1999. **77**(1): p. 62-68.
69. Ahn, H., et al., *Process configuration studies of the amine capture process for coal-fired power plants*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2013. **16**: p. 29-40.
70. Hanak, D.P., E.J. Anthony, and V. Manovic, *A review of developments in pilot-plant testing and modelling of calcium looping process for CO₂ capture from power generation systems*. Energy & Environmental Science, 2015. **8**(8): p. 2199-2249.
71. Cot-Gores, J., A. Castell, and L.F. Cabeza, *Thermochemical energy storage and conversion: A-state-of-the-art review of the experimental research under practical conditions*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012. **16**(7): p. 5207-5224.
72. Chacartegui, R., et al., *Thermochemical energy storage of concentrated solar power by integration of the calcium looping process and a CO₂ power cycle*. Applied Energy, 2016. **173**: p. 589-605.
73. R. Chacartegui, e.a., *Sistema de almacenamiento de energía termoquímica a partir fuente térmica a media temperatura basado en la integración de ciclo calcinación/carbonatación (Calcium Looping) y ciclo cerrado de potencia de CO₂*. Patent. P201500493.

74. Rodríguez, N.A., M.; Grasa, G.; Abanades, J. Carlos *Process for Capturing CO₂ Arising from the Calcination of the CaCO₃ Used in Cement Manufacture*. Environmental Science & Technology, 2008. **42** (18): p. 6980–6984.
75. Shimizu, T.H., T.; Hosoda, H.; Kitano, K.; Inagaki, M.; Tejima, K., *A twin fluid-bed reactor for removal of CO₂ from combustion processes*. Chemical Engineering Research and Design, 1999. **77** (1): p. 62–68.
76. Fennell, P.S., et al., *The effects of repeated cycles of calcination and carbonation on a variety of different limestones, as measured in a hot fluidized bed of sand*. Energy & Fuels, 2007. **21**(4): p. 2072-2081.
77. Garcia-Labiano, F., et al., *Calcination of calcium-based sorbents at pressure in a broad range of CO₂ concentrations*. Chemical Engineering Science, 2002. **57**(13): p. 2381-2393.
78. Kim, K., et al., *A solid sorbent-based multi-stage fluidized bed process with inter-stage heat integration as an energy efficient carbon capture process*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2014. **26**: p. 135-146.
79. Ylätaalo, J., et al., *Model based scale-up study of the calcium looping process*. Fuel, 2014. **115**: p. 329-337.
80. Metz B, D.O., Coninck HD, Loos M, Meyer L. , *Special report on carbon dioxide capture and storage, intergovernmental panel on climate change; 2005*.
81. Roddy, D.J., *Development of a CO₂ network for industrial emissions*. Applied Energy, 2012. **91**(1): p. 459-465.
82. Middleton, R.S. and J.K. Eccles, *The complex future of CO₂ capture and storage: Variable electricity generation and fossil fuel power*. Applied Energy, 2013. **108**: p. 66-73.
83. Rodríguez, N., et al., *Heat requirements in a calciner of CaCO₃ integrated in a CO₂ capture system using CaO*. Chemical Engineering Journal, 2008. **138**(1): p. 148-154.
84. Arias, B., et al., *Demonstration of steady state CO₂ capture in a 1.7 MWth calcium looping pilot*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2013. **18**: p. 237-245.
85. M.-H., C., et al., *Design and Experimental Investigation of Calcium Looping Process for 3-kWth and 1.9-MWth Facilities*. Chemical Engineering & Technology, 2013. **36**(9): p. 1525-1532.
86. Stroehle, J., et al., *Carbonate looping experiments in a 1 MWth pilot plant and model validation*. Fuel, 2014. **127**: p. 13-22.
87. *Líneas de investigación, proyectos y contratos*. 18 Junio 2018]; Available from: <http://www.incar.csic.es/co2/lineas>.
88. Broda, M., A.M. Kierzkowska, and C.R. Muller, *Influence of the calcination and carbonation conditions on the CO₂ uptake of synthetic Ca-based CO₂ sorbents*. Environmental Science & Technology, 2012. **46**(19): p. 10849-10856.
89. Valverde, J.M., et al., *Effect of thermal pretreatment and nanosilica addition on limestone performance at calcium-looping conditions for Thermochemical Energy Storage of Concentrated Solar Power*. Energy & Fuels, 2017. **31**(4): p. 4226-4236.
90. Benitez-Guerrero, M., et al., *Calcium-Looping performance of mechanically modified Al₂O₃-CaO composites for energy storage and CO₂ capture*. Chemical Engineering Journal, 2018. **334**: p. 2343-2355.
91. Sarrion, B., et al., *Pressure effect on the multicycle activity of natural carbonates and a Ca/Zr composite for energy storage of Concentrated Solar Power*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018. **6**: p. 7849-7858.

92. Li, Y., et al., *SO₂ removal and CO₂ capture by limestone resulting from calcination/sulfation/carbonation cycles*. Energy & Fuels, 2005. **19**(5): p. 1927-1934.
93. Sun, P., et al., *Removal of CO₂ by calcium-based sorbents in the presence of SO₂*. Energy & Fuels, 2007. **21**(1): p. 163-170.
94. Ridha, F.N., et al., *The effect of SO₂ on CO₂ capture by CaO-based pellets prepared with a kaolin derived Al(OH)₃ binder*. Applied Energy, 2012. **92**: p. 415-420.
95. Valverde, J.M., *Ca-based synthetic materials with enhanced CO₂ capture efficiency*. Journal of Materials Chemistry A, 2013. **1**(3): p. 447-468.
96. Stannore, B.R. and P. Gilot, *Review-calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO₂ sequestration*. Fuel Processing Technology, 2005. **86**(16): p. 1707-1743.
97. Emerson, A.J., et al., *Synthetic approaches for the incorporation of free amine functionalities in porous coordination polymers for enhanced CO₂ sorption*. Coordination Chemistry Reviews, 2018. **365**: p. 1-22.
98. Cuccia, L., et al., *Analytical methods for the monitoring of post-combustion CO₂ capture process using amine solvents: A review*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2018. **72**: p. 138-151.
99. *Rights and permissions for image relative abundance of the chemical elements*. 19-06-2018]; Available from: https://www.periodni.com/gallery/download_image.php?name=relative_abundance_of_chemical_elements.png&source=rare_earth_elements.html.
100. Kierzkowska, A.M., R. Pacciani, and C.R. Mueller, *CaO-based CO₂ sorbents: From fundamentals to the development of new, highly effective materials*. Chemsuschem, 2013. **6**(7): p. 1130-1148.
101. Sun, Z., et al., *Ionic diffusion through Calcite (CaCO₃) layer during the reaction of CaO and CO₂*. Chemical Engineering Science, 2012. **81**: p. 164-168.
102. Valverde, J.M., *A model on the CaO multicyclic conversion in the Ca-looping process*. Chemical Engineering Journal, 2013. **228**: p. 1195-1206.
103. Valverde, J.M., P.E. Sanchez-Jimenez, and L.A. Perez-Maqueda, *Limestone calcination nearby equilibrium: Kinetics, CaO crystal structure, sintering and reactivity*. Journal of Physical Chemistry C, 2015. **119**(4): p. 1623-1641.
104. Bhatia, S.K. and D.D. Perlmutter, *Effect of the product layer on the kinetics of the CO₂-lime reaction* Aiche Journal, 1983. **29**(1): p. 79-86.
105. R. Pacciani, P.t., University of Cambridge (UK), 2008.
106. Li, Z., H. Sun, and N. Cai, *Rate equation theory for the carbonation reaction of CaO with CO₂*. Energy & Fuels, 2012. **26**(7): p. 4607-4616.
107. Li, Z.-s., et al., *Effect of temperature on the carbonation reaction of CaO with CO₂*. Energy & Fuels, 2012. **26**(4): p. 2473-2482.
108. J. S. Dennis, A.N.H., *The effect of CO₂ on the kinetics and extent of calcination of limestone and dolomite particles in fluidised beds*. Chem. Eng. Sci., 1987. **42**: p. 2361 –2372.
109. Nitsch, W., Z. Elektrochem., 1962. **66**: p. 703 –708.
110. Barker, R., *Reversibility of reaction CaCO₃ reversible CaO+CO₂*. Journal of Applied Chemistry and Biotechnology, 1973. **23**(10): p. 733-742.
111. P. Sun, J.R.G., C. J. Lim, E. J. Anthony, Chem. Eng. Sci., 2008. **63**: p. 47–56.
112. Kyaw, K., H. Matsuda, and M. Hasatani, *Applicability of carbonation decarbonation reactions to high-temperature thermal energy storage and*

- temperature upgrading*. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1996. **29**(1): p. 119-125.
113. H., B.R., *Calcination kinetics and surface area of dispersed limestone particles*. AIChE Journal, 1985. **31**(1): p. 103-111.
 114. Dedman, A.J. and A.J. Owen, *Calcium cyanamide synthesis .4. Reaction $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$* . Transactions of the Faraday Society, 1962. **58**(478): p. 2027-2035.
 115. Ortiz, C., et al., *Carbonation of limestone derived CaO for Thermochemical Energy Storage: From kinetics to process integration in Concentrating Solar Plants*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018. **6**(5): p. 6404-6417.
 116. G., O.W. and C.I. B., *Effect of CO_2 pressure on the reaction with CaO*. Journal of the American Ceramic Society, 1979. **62**(11-12): p. 556-558.
 117. Mess, D., A.F. Sarofim, and J.P. Longwell, *Product layer diffusion during the reaction of calcium oxide with carbon dioxide*. Energy & Fuels, 1999. **13**(5): p. 999-1005.
 118. Anderson, T.F., *Self-diffusion of carbon and oxygen in calcite by isotope exchange with carbon dioxide*. Journal of Geophysical Research, 1969. **74**(15): p. 3918-3932.
 119. Kronenberg, A.K., R.A. Yund, and B.J. Giletti, *Carbon and oxygen diffusion in calcite: Effects of Mn content and PH_2O* . Physics and Chemistry of Minerals, 1984. **11**(3): p. 101-112.
 120. F. R. Campbell, A.W.D.H., A. Poulin, Chem. Eng. Sci., 1970. **25**: p. 929-942.
 121. Alvarez, D. and J.C. Abanades, *Determination of the critical product layer thickness in the reaction of CaO with CO_2* . Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005. **44**(15): p. 5608-5615.
 122. Abanades, J.C. and D. Alvarez, *Conversion limits in the reaction of CO_2 with lime*. Energy & Fuels, 2003. **17**(2): p. 308-315.
 123. Alvarez, D. and J.C. Abanades, *Pore-Size and shape effects on the recarbonation performance of calcium oxide submitted to repeated calcination/recarbonation cycles*. Energy & Fuels, 2005. **19**(1): p. 270-278.
 124. Sun, P., et al., *The effect of CaO sintering on cyclic CO_2 capture in energy systems*. Aiche Journal, 2007. **53**(9): p. 2432-2442.
 125. Ping, S., L.C. Jim, and G.J. R., *Cyclic CO_2 capture by limestone-derived sorbent during prolonged calcination/carbonation cycling*. AIChE Journal, 2008. **54**(6): p. 1668-1677.
 126. H. Borgwardt, R., *Sintering of nascent calcium oxide*. Chemical Engineering Science, 1989. **44**(1): p. 53-60.
 127. M., G.R. and M.Z. A., *Surface area reduction during isothermal sintering*. Journal of the American Ceramic Society, 1976. **59**(9-10): p. 379-383.
 128. Borgwardt, R.H., *Calcium-oxide sintering in atmospheres containing water and carbon-dioxide*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1989. **28**(4): p. 493-500.
 129. Manovic, V. and E.J. Anthony, *Carbonation of CaO-based sorbents enhanced by steam addition*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010. **49**(19): p. 9105-9110.
 130. Zhang, L., Y. Lu, and M. Rostam-Abadi, *Sintering of calcium oxide (CaO) during CO_2 chemisorption: A reactive molecular dynamics study*. Vol. 14. 2012.
 131. Pawlak-Kruczek, H. and M. Baranowski, *Effectiveness of CO_2 capture by calcium looping with regenerated calcium sorbents – last step calcination*. Energy Procedia, 2017. **105**: p. 4499-4512.

132. Vieille, L., A. Govin, and P. Grosseau, *Improvements of calcium oxide based sorbents for multiple CO₂ capture cycles*. Powder Technology, 2012. **228**: p. 319-323.
133. Grasa, G., et al., *Application of the Random Pore Model to the carbonation cyclic reaction*. Aiche Journal, 2009. **55**(5): p. 1246-1255.
134. Wang, C., et al., *Sintering of limestone in calcination/carbonation cycles*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2014. **53**(42): p. 16235-16244.
135. Y., L., et al., *Enhancement of Ca-based sorbent multicyclic behavior in Ca Looping process for CO₂ separation*. Chemical Engineering & Technology, 2009. **32**(4): p. 548-555.
136. Grasa, G.S., et al., *Reactivity of highly cycled particles of CaO in a carbonation/calcination loop*. Chemical Engineering Journal, 2008. **137**(3): p. 561-567.
137. Valverde, J.M., *On the negative activation energy for limestone calcination at high temperatures nearby equilibrium*. Chemical Engineering Science, 2015. **132**: p. 169-177.
138. Britton, H.T.S., Gregg, S. J., Winsor, G. W. , *The calcination of dolomite, Part I-The kinetics of the thermal decomposition of calcite and of magnesite* Transactions of the Faraday Society, 1951. **48**: p. 63-69.
139. Maskill, W., Turner, W., *Further experiments on the rate of decomposition of calcium carbonate*. Journal of Society of Glass Technology, 1932. **16**: p. 80-93d.
140. Sakadjian, B.B., Iyer, M. V., Gupta, H., Fan, L.-S. , *Kinetics and structural characterization of calcium-based sorbents calcined under subatmospheric conditions for the high-temperature CO₂ capture process* Industrial and Engineering Chemistry Research, 2007. **46**: p. 35-42.
141. Hyatt, E.P., Cutler, I. B., Wadsworth, M. E. , *Calcium carbonate decomposition in carbon dioxide atmosphere*. Journal of the American Ceramic Society, 1958. **41**: p. 70-74.
142. Darroudi, T. and A.W. Searcy, *Effect of carbon dioxide pressure on the rate of decomposition of calcite (CaCO₃)*. The Journal of Physical Chemistry, 1981. **85**(26): p. 3971-3974.
143. Chen, Z., Song, H. S., Portillo, M., Lim, C. J., Grace, J. R., Anthony, E. J., *Long-term calcination/carbonation cycling and thermal pretreatment for CO₂ capture by limestone and dolomite*. Energy & Fuels, 2009. **23**: p. 1437-1444.
144. Sun, P., Grace, J. R., Lim, C. J., Anthony, E. J., *Determination of intrinsic rate constants of the CaO-CO₂ reaction*. Chemical Engineering Science, 2008. **63**: p. 47-56.
145. German, R.M., *Sintering theory and practice*. 1996, Wiley.
146. Hoffmann, M.J., Funfschilling, S., Kahraman, D. , *Hot isostatic pressing and gaspressure sintering*. In R. Riedel, & I.-W. Chen (Eds.), Synthesis and processing. Ceramics science and technology. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons., 2011. **3**: p. 55.
147. Manovic, V., et al., *Influence of calcination conditions on carrying capacity of CaO-based sorbent in CO₂ looping cycles*. Fuel, 2009. **88**(10): p. 1893-1900.
148. Beruto, D., Barco, L., Searcy, A. W., *CO₂-catalyzed surface area and porosity changes in high-surface-area CaO aggregates*. Journal of the American Ceramic Society, 1984. **67**: p. 512-516.
149. Fuertes, A.B., Alvarez, D., Rubiera, F., Pis, J. J., Marban, G., Palacos, J. M., et al. , *Surface area and pore size changes during sintering of calcium oxide particles*. Chemical Engineering Communications, 1991. **109**: p. 73-88.

150. Glasson, D.R., *Reactivity of lime and related oxides. I. Production of calcium oxide*. Journal of Applied Chemistry, 2007. **8**: p. 793-797.
151. Manovic, V., Anthony, E. J., *Parametric study on the CO₂ capture capacity of CaO-based sorbents in looping cycles*. Energy & Fuels, 2008. **22**: p. 1851-1857.
152. Chen, C., Zhao, C., Liang, C., & Pang, K., *Calcination and sintering characteristics of limestone under O₂/CO₂ combustion atmosphere* Fuel Processing Technology, 2007. **88**: p. 171-178.
153. Borgwardt, R.H., Roache, N. F., Bruce, K. R. , *Surface area of calcium oxide and kinetics of calcium sulfide formation*. Environmental Progress, 1984. **3**: p. 129-135.
154. Sishtla, C., Findlay, J., Chan, I., Knowlton, T. M., *The effect of temperature and gas velocity on fines generation in non-reactive fluidized beds of coal char*. In J. R. Grace, L. W. Shemilt, & M. A. Bergougnou (Eds.), *Fluidization VI* (pp. 581-588). New York: Engineering Foundation. 1989.
155. Deutsch, Y. and L. Heller-Kallai, *Decarbonation and recarbonation of calcites heated in CO₂: Part 1. Effect of the thermal regime*. Thermochemica Acta, 1991. **182**(1): p. 77-89.
156. Dennis Y Lu, R.W.H., Edward J Anthony, Vasilije Manovic, *Sintering and reactivity of CaCO₃-based sorbents for in situ CO₂ capture in fluidized beds under realistic calcination conditions*. Journal of Environmental Engineering, 2009. **135**(6): p. 404-410.
157. F. Ridha, Y.W., V. Manovic, A. Macchi and E. Anthony, *Proceedings of the 21st International conference on fluidized bed combustion, Naples, Italy, 2012*. p. 357–364.
158. Li, Z.-s., N.-s. Cai, and Y.-y. Huang, *Effect of preparation temperature on cyclic CO₂ capture and multiple carbonation–calcination cycles for a new Ca-based CO₂ sorbent*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006. **45**(6): p. 1911-1917.
159. Luo, C., et al., *Development and performance of CaO/La₂O₃ sorbents during calcium looping cycles for CO₂ capture*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010. **49**(22): p. 11778-11784.
160. Grasa, G., et al., *Comparison of CaO-based synthetic CO₂ sorbents under realistic calcination conditions*. Energy & Fuels, 2007. **21**(6): p. 3560-3562.
161. Manovic, V. and E.J. Anthony, *Lime-based sorbents for high-temperature CO₂ capture-A review of sorbent modification methods*. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2010. **7**(8): p. 3129-3140.
162. Lu, H., E.P. Reddy, and P.G. Smirniotis, *Calcium oxide based sorbents for capture of carbon dioxide at high temperatures*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006. **45**(11): p. 3944-3949.
163. Moropoulou, A., A. Bakolas, and E. Aggelakopoulou, *The effects of limestone characteristics and calcination temperature to the reactivity of the quicklime*. Cement and Concrete Research, 2001. **31**(4): p. 633-639.
164. Lysikov, A.I., A.N. Salanov, and A.G. Okunev, *Change of CO₂ carrying capacity of CaO in isothermal recarbonation-decomposition cycles*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007. **46**(13): p. 4633-4638.
165. Manovic, V. and E.J. Anthony, *Thermal activation of CaO-based sorbent and self-reactivation during CO₂ capture looping cycles*. Environmental Science & Technology, 2008. **42**(11): p. 4170-4174.
166. Manovic, V., et al., *Core-in-shell CaO/CuO-based composite for CO₂ capture*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011. **50**(22): p. 12384-12391.

167. Albrecht, K.O., et al., *Development of a CaO-Based CO₂ Sorbent with Improved Cyclic Stability*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008. **47**(20): p. 7841-7848.
168. Manovic, V., et al., *CO₂ looping cycle performance of a high-purity limestone after thermal activation/doping*. Energy & Fuels, 2008. **22**(5): p. 3258-3264.
169. Manovic, V., E.J. Anthony, and D. Loncarevic, *CO₂ looping cycles with CaO-based sorbent pretreated in CO₂ at high temperature*. Chemical Engineering Science, 2009. **64**(14): p. 3236-3245.
170. Florin, N.H. and A.T. Harris, *Reactivity of CaO derived from nano-sized CaCO₃ particles through multiple CO₂ capture-and-release cycles*. Chemical Engineering Science, 2009. **64**(2): p. 187-191.
171. Chen, Y., et al., *Granulation of cohesive Geldart group C powders in a Mini-Glatt fluidized bed by pre-coating with nanoparticles*. Powder Technology, 2009. **191**(1): p. 206-217.
172. Manovic, V. and E.J. Anthony, *Sequential SO₂/CO₂ capture enhanced by steam reactivation of a CaO-based sorbent*. Fuel, 2008. **87**(8): p. 1564-1573.
173. Miranda-Pizarro, J., et al., *CO₂ capture performance of Ca-Mg acetates at realistic Calcium Looping conditions*. Fuel, 2017. **196**: p. 497-507.
174. de la Calle Martos, A., et al., *Effect of dolomite decomposition under CO₂ on its multicycle CO₂ capture behaviour under calcium looping conditions*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016. **18**(24): p. 16325-16336.
175. Alonso, M., et al., *Precalcination of CaCO₃ as a method to stabilize CaO performance for CO₂ capture from combustion gases*. Energy & Fuels, 2011. **25**(11): p. 5521-5527.
176. Valverde, J.M., et al., *Role of looping-calcination conditions on self-reactivation of thermally pretreated CO₂ sorbents based on CaO*. Energy & Fuels, 2013. **27**(6): p. 3373-3384.
177. Erans, M., V. Manovic, and E.J. Anthony, *Calcium looping sorbents for CO₂ capture*. Applied Energy, 2016. **180**: p. 722-742.
178. Ridha, F.N., et al., *Pelletized CaO-based sorbents treated with organic acids for enhanced CO₂ capture in Ca-looping cycles*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2013. **17**: p. 357-365.
179. Hu, Y., et al., *One-step synthesis of highly efficient CaO-based CO₂ sorbent pellets via gel-casting technique*. Fuel Processing Technology, 2017. **160**: p. 70-77.
180. Xu, Y., et al., *Effect of lignin, cellulose and hemicellulose on calcium looping behavior of CaO-based sorbents derived from extrusion-spherization method*. Chemical Engineering Journal, 2018. **334**: p. 2520-2529.
181. P., B., *Mechanochemistry in nanoscience and minerals engineering*. Berlin: Springer; 2008.
182. Heitjans, P. and S. Indris, *Fast diffusion in nanocrystalline ceramics prepared by ball milling*. Journal of Materials Science, 2004. **39**(16): p. 5091-5096.
183. Perejon, A., et al., *Direct mechanosynthesis of pure BiFeO₃ perovskite nanoparticles: reaction mechanism*. Journal of Materials Chemistry C, 2013. **1**(22): p. 3551-3562.
184. Sanchez-Jimenez, P.E., et al., *Influence of ball milling on CaO crystal growth during limestone and dolomite calcination: Effect on CO₂ capture at calcium looping conditions*. Crystal Growth & Design, 2016. **16**(12): p. 7025-7036.
185. Valverde, J.M., P.E. Sanchez-Jimenez, and L.A. Perez-Maqueda, *Relevant influence of limestone crystallinity on CO₂ capture in the Ca-Looping technology*

- at realistic calcination conditions*. Environmental Science & Technology, 2014. **48**(16): p. 9882-9889.
186. Sayyah, M., et al., *Mechanical activation of CaO-based adsorbents for CO₂ capture*. Chemsuschem, 2013. **6**(1): p. 193-198.
 187. Alexey, K., et al., *Mechanochemically activated, calcium oxide-based, magnesium oxide-stabilized carbon dioxide sorbents*. ChemSusChem, 2016. **9**(17): p. 2380-2390.
 188. Benitez-Guerrero, M., et al., *Effect of milling mechanism on the CO₂ capture performance of limestone in the Calcium Looping process*. Chemical Engineering Journal, 2018. **346**: p. 549-556.
 189. Ortiz, C., et al., *The Oxy-CaL process: A novel CO₂ capture system by integrating partial oxy-combustion with the Calcium-Looping process*. Applied Energy, 2017. **196**: p. 1-17.
 190. Benitez-Guerrero, M., et al., *Large-scale high-temperature solar energy storage using natural minerals*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017. **168**: p. 14-21.
 191. Sun, J., et al., *Mechanical modification of naturally occurring limestone for high-temperature CO₂ capture*. Energy & Fuels, 2016. **30**(8): p. 6597-6605.
 192. Manuel Valverde, J., *Ca-based synthetic materials with enhanced CO₂ capture efficiency*. Journal of Materials Chemistry A, 2013. **1**(3): p. 447-468.
 193. Martavaltzi, C.S. and A.A. Lemonidou, *Development of new CaO based sorbent materials for CO₂ removal at high temperature*. Microporous and Mesoporous Materials, 2008. **110**(1): p. 119-127.
 194. Arias, B., G.S. Grasa, and J.C. Abanades, *Effect of sorbent hydration on the average activity of CaO in a Ca-looping system*. Chemical Engineering Journal, 2010. **163**(3): p. 324-330.
 195. Koirala, R., et al., *Effect of Zirconia doping on the structure and stability of CaO-based sorbents for CO₂ capture during extended operating cycles*. The Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(50): p. 24804-24812.
 196. Zhou, Z., et al., *Synthesis of CaO-based sorbents through incorporation of alumina/aluminate and their CO₂ capture performance*. Chemical Engineering Science, 2012. **74**: p. 172-180.
 197. Reddy, G.K., S. Quillin, and P. Smirniotis, *Influence of the synthesis method on the structure and CO₂ adsorption properties of Ca/Zr sorbents*. Energy & Fuels, 2014. **28**(5): p. 3292-3299.
 198. Li, Z.-s., et al., *Synthesis, experimental studies, and analysis of a new calcium-based carbon dioxide absorbent*. Energy & Fuels, 2005. **19**(4): p. 1447-1452.
 199. Marcin, B. and M.C. R., *Synthesis of highly efficient, Ca-based, Al₂O₃-stabilized, carbon gel-templated CO₂ sorbents*. Advanced Materials, 2012. **24**(22): p. 3059-3064.
 200. Luo, C., et al., *Manufacture of calcium-based sorbents for high temperature cyclic CO₂ capture via a sol-gel process*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2013. **12**: p. 193-199.
 201. Lu, H., et al., *Flame-made durable doped-CaO nanosorbents for CO₂ capture*. Energy & Fuels, 2009. **23**(2): p. 1093-1100.
 202. Radfarnia, H.R. and M.C. Iliuta, *Development of zirconium-stabilized calcium oxide absorbent for cyclic high-temperature CO₂ capture*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012. **51**(31): p. 10390-10398.
 203. Broda, M. and C.R. Müller, *Sol-gel-derived, CaO-based, ZrO₂-stabilized CO₂ sorbents*. Fuel, 2014. **127**: p. 94-100.

204. Shokrollahi Yancheshmeh, M., H.R. Radfarnia, and M.C. Iliuta, *High temperature CO₂ sorbents and their application for hydrogen production by sorption enhanced steam reforming process*. Chemical Engineering Journal, 2016. **283**: p. 420-444.
205. Hlaing, N.N., et al., *A novel (Zr-Ce) incorporated Ca(OH)₂ nanostructure as a durable adsorbent for CO₂ capture*. Materials Letters, 2014. **133**: p. 204-207.
206. Wang, S., et al., *Effect of cerium oxide doping on the performance of CaO-based sorbents during Calcium Looping cycles*. Environmental Science & Technology, 2015. **49**(8): p. 5021-5027.
207. Wang, S., et al., *Porous spherical CaO-based sorbents via PSS-assisted fast precipitation for CO₂ capture*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014. **6**(20): p. 18072-18077.
208. Antzara, A., E. Heracleous, and A.A. Lemonidou, *Improving the stability of synthetic CaO-based CO₂ sorbents by structural promoters*. Applied Energy, 2015. **156**: p. 331-343.
209. Lu, H., et al., *Nanostructured Ca-based sorbents with high CO₂ uptake efficiency*. Chemical Engineering Science, 2009. **64**(9): p. 1936-1943.
210. Ridha, F.N., et al., *High-temperature CO₂ capture cycles for CaO-based pellets with kaolin-based binders*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2012. **6**: p. 164-170.
211. Li, L., et al., *Magnesia-stabilized calcium oxide absorbents with improved durability for high temperature CO₂ capture*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009. **48**(23): p. 10604-10613.
212. Chen, H., et al., *Reactivity enhancement of calcium based sorbents by doped with metal oxides through the sol-gel process*. Applied Energy, 2016. **162**: p. 390-400.
213. R., P., et al., *Synthetic Ca-based solid sorbents suitable for capturing CO₂ in a fluidized bed*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2008. **86**(3): p. 356-366.
214. Qin, C.L., et al., *Fabrication of CaO-based sorbents for CO₂ capture by a mixing method*. Environmental Science & Technology, 2012. **46**(3): p. 1932-1939.
215. Filitz, R., et al., *Highly efficient CO₂ sorbents: Development of synthetic, calcium-rich dolomites*. Environmental Science & Technology, 2012. **46**(1): p. 559-565.
216. Sun, R.Y., et al., *Utilization of lime mud from paper mill as CO₂ sorbent in calcium looping process*. Chemical Engineering Journal, 2013. **221**: p. 124-132.
217. Sun, J., et al., *Enhanced performance of extruded-spheronized carbide slag pellets for high temperature CO₂ capture*. Chemical Engineering Journal, 2016. **285**: p. 293-303.
218. Li, Y., et al., *CO₂ capture performance of synthetic sorbent prepared from carbide slag and aluminum nitrate hydrate by combustion synthesis*. Applied Energy, 2015. **145**: p. 60-68.
219. Park, H.K., et al., *CO₂ sorption by dry sorbent prepared from CaO-SiO₂ resources*. Chemical Engineering Journal, 2012. **195-196**: p. 158-164.
220. Ariyama, T. and M. Sato, *Optimization of ironmaking process for reducing CO₂ emissions in the Integrated Steel Works*. ISIJ International, 2006. **46**(12): p. 1736-1744.
221. Bonenfant, D., et al., *Molecular analysis of carbon dioxide adsorption processes on steel slag oxides*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2009. **3**(1): p. 20-28.
222. Yu, J. and K. Wang, *Study on characteristics of steel slag for CO₂ capture*. Energy & Fuels, 2011. **25**(11): p. 5483-5492.

223. Tian, S., et al., *Synthesis of highly efficient CaO-Based, self-stabilizing CO₂ sorbents via structure-reforming of steel slag*. Vol. 49. 2015. 7464–7472.
224. Tian, S.C., et al., *Performance of steel slag in carbonation-calcination looping for CO₂ capture from industrial flue gas*. Rsc Advances, 2014. **4**(14): p. 6858-6862.
225. Miranda-Pizarro, J., et al., *Use of steel slag for CO₂ capture under realistic calcium-looping conditions*. Rsc Advances, 2016. **6**(44): p. 37656-37663.
226. Romeo, L.M., et al., *Economical assessment of competitive enhanced limestones for CO₂ capture cycles in power plants*. Fuel Processing Technology, 2009. **90**(6): p. 803-811.
227. Li, Y., et al., *CO₂ capture efficiency and energy requirement analysis of power plant using modified calcium-based sorbent looping cycle*. Energy, 2011. **36**(3): p. 1590-1598.
228. Lu, H., A. Khan, and P.G. Smirniotis, *Relationship between structural properties and CO₂ capture performance of CaO-based sorbents obtained from different organometallic precursors*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008. **47**(16): p. 6216-6220.
229. Li, Y., et al., *Cyclic CO₂ capture behavior of limestone modified with Pyrolygneous Acid (PA) during calcium looping cycles*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011. **50**(17): p. 10222-10228.
230. Ma, X., et al., *Fabrication and CO₂ capture performance of magnesia-stabilized carbide slag by by-product of biodiesel during calcium looping process*. Applied Energy, 2016. **168**: p. 85-95.
231. Chi, C., et al., *HCl removal performance of Mg-stabilized carbide slag from carbonation/calcination cycles for CO₂ capture*. RSC Advances, 2016. **6**(106): p. 104303-104310.
232. Sultan, D.S., C.R. Müller, and J.S. Dennis, *Capture of CO₂ using sorbents of Calcium Magnesium Acetate (CMA)*. Energy & Fuels, 2010. **24**(6): p. 3687-3697.
233. Li, C.-C., U.-T. Wu, and H.-P. Lin, *Cyclic performance of CaCO₃@mSiO₂ for CO₂ capture in a calcium looping cycle*. Journal of Materials Chemistry A, 2014. **2**(22): p. 8252-8257.
234. Zhao, M., et al., *A novel calcium looping absorbent incorporated with polymorphic spacers for hydrogen production and CO₂ capture*. Energy & Environmental Science, 2014. **7**(10): p. 3291-3295.
235. Huang, C.-H., et al., *Development of high-temperature CO₂ sorbents made of CaO-based mesoporous silica*. Chemical Engineering Journal, 2010. **161**(1): p. 129-135.
236. Valverde, J.M., A. Perejon, and L.A. Perez-Maqueda, *Enhancement of fast CO₂ capture by a Nano-SiO₂/CaO composite at Ca-Looping conditions*. Environmental Science & Technology, 2012. **46**(11): p. 6401-6408.
237. Sanchez-Jimenez, P.E., L.A. Perez-Maqueda, and J.M. Valverde, *Nanosilica supported CaO: A regenerable and mechanically hard CO₂ sorbent at Ca-looping conditions*. Applied Energy, 2014. **118**: p. 92-99.
238. Wang, M., C.-G. Lee, and C.-K. Ryu, *CO₂ sorption and desorption efficiency of Ca₂SiO₄*. International Journal of Hydrogen Energy, 2008. **33**(21): p. 6368-6372.
239. Li, Y., et al., *Effect of rice husk ash addition on CO₂ capture behavior of calcium-based sorbent during calcium looping cycle*. Fuel Processing Technology, 2009. **90**(6): p. 825-834.

240. Chen, H., C. Zhao, and Q. Ren, *Feasibility of CO₂/SO₂ uptake enhancement of calcined limestone modified with rice husk ash during pressurized carbonation*. Journal of environmental management, 2012. **93**(1): p. 235-244.
241. Sun, J., et al., *Structurally improved, core-in-shell, CaO-based sorbent pellets for CO₂ capture*. Energy & Fuels, 2015. **29**(10): p. 6636-6644.
242. Sun, J., et al., *CO₂ sorption enhancement of extruded-spheronized CaO-based pellets by sacrificial biomass templating technique*. Energy & Fuels, 2016. **30**(11): p. 9605-9612.
243. Yan, F., et al., *Synthesis and characterization of silica nanoparticles preparing by low-temperature vapor-phase hydrolysis of SiCl₄*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014. **53**(30): p. 11884-11890.
244. Yan, F., et al., *Cyclic performance of waste-derived SiO₂ stabilized, CaO-based sorbents for fast CO₂ capture*. Acs Sustainable Chemistry & Engineering, 2016. **4**(12): p. 7004-7012.
245. Wu, S.F., et al., *Properties of a nano CaO/Al₂O₃ CO₂ sorbent*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008. **47**(1): p. 180-184.
246. Broda, M., A.M. Kierzkowska, and C.R. Muller, *Application of the sol-gel technique to develop synthetic calcium-based sorbents with excellent carbon dioxide capture characteristics*. Chemsuschem, 2012. **5**(2): p. 411-418.
247. Stendardo, S., L.K. Andersen, and C. Herce, *Self-activation and effect of regeneration conditions in CO₂-carbonate looping with CaO-Ca₁₂Al₁₄O₃₃ sorbent*. Chemical Engineering Journal, 2013. **220**: p. 383-394.
248. Florin, N.H., J. Blamey, and P.S. Fennell, *Synthetic CaO-based sorbent for CO₂ capture from large-point sources*. Energy & Fuels, 2010. **24**(8): p. 4598-4604.
249. Guo, H., et al., *Incorporation of Zr into calcium oxide for CO₂ capture by a simple and facile sol-gel method*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016. **55**(29): p. 7873-7879.
250. Zhao, M., et al., *Durability of CaO-CaZrO₃ sorbents for high-temperature CO₂ capture prepared by a wet chemical method*. Energy & Fuels, 2014. **28**(2): p. 1275-1283.
251. Antzara, A.N., et al., *In-depth evaluation of a ZrO₂ promoted CaO-based CO₂ sorbent in fluidized bed reactor tests*. Chemical Engineering Journal, 2018. **333**: p. 697-711.
252. Alovio, A., et al., *Optimizing the CSP-Calcium Looping integration for Thermochemical Energy Storage*. Energy Conversion and Management, 2017. **136**: p. 85-98.
253. Barker, R., *The reactivity of calcium oxide towards carbon dioxide and its use for energy storage*. Journal of Applied Chemistry and Biotechnology, 1974. **24**(4-5): p. 221-227.
254. Flamant, G., et al., *Experimental aspects of the thermochemical conversion of solar energy; Decarbonation of CaCO₃*. Solar Energy, 1980. **24**(4): p. 385-395.
255. Valverde, J.M., P.E. Sanchez-Jimenez, and L.A. Perez-Maqueda, *Effect of heat pretreatment/recarbonation in the Ca-looping process at realistic calcination conditions*. Energy & Fuels, 2014. **28**(6): p. 4062-4067.
256. Valverde, J.M., P.E. Sanchez-Jimenez, and L.A. Perez-Maqueda, *High and stable CO₂ capture capacity of natural limestone at Ca-looping conditions by heat pretreatment and recarbonation synergy*. Fuel, 2014. **123**: p. 79-85.
257. Wang, J., et al., *A study on the activity of CaO-based sorbents for capturing CO₂ in clean energy processes*. Applied Energy, 2010. **87**(4): p. 1453-1458.

258. Prieto, C., et al., *Review of technology: Thermochemical energy storage for concentrated solar power plants*. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2016. **60**: p. 909-929.
259. Edwards, S.E.B. and V. Materic, *Calcium looping in solar power generation plants*. Solar Energy, 2012. **86**(9): p. 2494-2503.
260. Ho, C.K., *Advances in central receivers for concentrating solar applications*. Solar Energy, 2017. **152**: p. 38-56.
261. Sarrion, B., et al., *On the multicycle activity of natural limestone/dolomite for Thermochemical Energy Storage of Concentrated Solar Power*. Energy Technology, 2016. **4**(8): p. 1013-1019.
262. Avila-Marin, A.L., *Volumetric receivers in Solar Thermal Power Plants with Central Receiver System technology: A review*. Solar Energy, 2011. **85**(5): p. 891-910.
263. Berger, E.E., *Effect of steam on the decomposition of limestone*. Industrial and Engineering Chemistry, 1927. **19**.
264. Rossi, R.A., *Process and system for producing commercial quality carbon dioxide from fine particle limestone*. 2009, Patent: North Bergen, NJ (US).
265. Yin, J., et al., *Modeling of CaCO_3 decomposition under $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ atmosphere in calcium looping processes*. Fuel Processing Technology, 2014. **125**: p. 125-138.
266. Cussler, E.L., *Diffusion: Mass transfer in fluid systems* Cambridge University Press.
267. Benitez-Guerrero, M., et al., *Multicycle activity of natural CaCO_3 minerals for thermochemical energy storage in Concentrated Solar Power plants*. Solar Energy, 2017. **153**: p. 188-199.
268. Christen, G. and M. Lefort, *Process for the separation of gas mixtures*. 1971.
269. Díez, B., et al., *Helium recovery by membrane gas separation using Poly(o-acyloxyamide)s*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014. **53**(32): p. 12809-12818.
270. E. Taketomo, M. Fujiura, *Porous materials for concentration and separation of hydrogen or helium, and process therewith for the separation of the gas*, in, *Google Patents*, 1984.
271. Baker, E.H., 87. *The calcium oxide-carbon dioxide system in the pressure range 1-300 atmospheres*. Journal of the Chemical Society (Resumed), 1962(0): p. 464-470.
272. Kyaw, K., et al., *Study of carbonation of CaO for high temperature thermal energy storage*. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1998. **31**(2): p. 281-284.
273. Ball, R., *Using the second law first: Improving the thermodynamic efficiency of carbon dioxide separation from gas streams in an Endex calcium looping system*. Applied Thermal Engineering, 2015. **74**: p. 194-201.

2. OBJETIVOS

En esta tesis se estudiará el uso de carbonatos naturales y materiales basados en CaO para el almacenamiento de energía termoquímica en plantas CSP de torre central por medio del proceso conocido como *Calcium-looping* (CaL). Este proceso se basa en la reacción reversible de calcinación-carbonatación del CaO.

Específicamente, los objetivos de esta tesis son:

- Explorar el uso de carbonatos naturales, caliza y dolomita, para el almacenamiento de energía en plantas CSP por medio del proceso conocido como *Calcium-Looping* (CaL), así como de compuestos basados en CaO los cuales puedan mitigar la continua pérdida de reactividad a lo largo de los ciclos. Para ello, se llevarán a cabo diferentes análisis termogravimétrico teniendo en cuenta condiciones escalables para la reciente integración CaL-CSP propuesta. Los compuestos basados en CaO se prepararán en un molino de bolas de alta energía, técnica escalable para la producción a escala comercial.
- Estudiar la influencia del He en la etapa de calcinación, ya que debido a su alta conductividad térmica y la alta difusividad de CO₂ en este gas, podrían utilizarse temperaturas moderadas y verse favorecida la cinética de la reacción. Además, la posibilidad de separar dicho gas del CO₂ mediante membranas comerciales permitiría recuperar CO₂ altamente concentrado para su posterior uso en la etapa de carbonatación y producción de potencia.
- Estudiar la influencia del tamaño de partícula y su posible efecto en los procesos de obstrucción de poros (*pore-plugging*) como factor limitante en la etapa de carbonatación. Para estos estudios se separarán los carbonatos naturales en dos fracciones y se estudiará el efecto del tamaño en el comportamiento multicíclico utilizando técnicas de caracterización tanto in situ como ex situ.
- Evaluar el efecto de la presión en la etapa de carbonatación en el comportamiento multicíclico de carbonatos naturales. Este estudio, es relevante considerando los

estudios de simulación de planta en los que un aumento de presión en el carbonatador aumentaría la eficiencia termoeléctrica. Se estudiará el proceso de desactivación de los diferentes carbonatos en estas condiciones y las causas físico-químicas. Para realizar este estudio, se llevará a cabo el diseño y construcción de un sistema termogravimétrico a presión que permita realizar experimentos en condiciones que simulen las de la planta termoquímica comercial.

- Analizar la actividad a lo largo de los ciclos en un esquema de integración del calcium looping para su aplicación en almacenamiento termoquímico en condiciones de ciclo cerrado de CO_2 (el único gas que participe en las etapas de calcinación/carbonatación sea el CO_2). Se comparan los resultados obtenidos con los del epígrafe 2 en que se utilizará una atmósfera diferente para las etapas de calcinación y carbonatación. Con ello, se estudiará el efecto del gas y la temperatura de calcinación, y se podrá obtener información de que proceso será más factible a la hora de integrarse en una planta termosolar.

3. RESUMEN GLOBAL DE LOS RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo, se procede a la presentación y análisis de los principales resultados obtenidos en esta tesis doctoral para maximizar la eficiencia del proceso de integración de CaL-CSP para el almacenamiento termoquímico de energía. Estos resultados están recogidos en las siguientes publicaciones científicas:

- On the Multicycle Activity of Natural Limestone/Dolomite for Thermochemical Energy Storage of Concentrated Solar Power, *Energy Technology* 4 (2016) pp. 1013–1019, <https://doi.org/10.1002/ente.201600068>
Índice de Impacto: 2.789. Cuartil: Q2.
- Large-scale high-temperature solar energy storage using natural minerals, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 168 (2017) pp. 14–21, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.04.013>
Índice de Impacto: 4.784. Cuartil: Q1.
- Pressure Effect on the Multicycle Activity of Natural Carbonates and a Ca/Zr Composite for Energy Storage of Concentrated Solar Power, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 6 (2018) pp. 7849–7858, <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00981>
Índice de Impacto: 5.951. Cuartil: Q1.
- Role of Calcium Looping conditions on the performance of natural and synthetic Ca-based materials for energy storage, *Journal of CO₂ Utilization*. En revisión.
Índice de Impacto: 4.292. Cuartil: Q1.

3.1 Actividad multicíclica de la caliza y la dolomita natural para almacenamiento de energía termoquímica en energía solar concentrada.

Tal y como se adelantó en el *Capítulo 1*, la reacción de carbonatación/calcinación del CaO, con una temperatura de equilibrio de 895 °C para una presión parcial de CO₂ de 1 bar, tiene un alto potencial para almacenamiento termoquímico de energía, TCES, en el rango de temperatura que se pueden alcanzar en las plantas CSP de torre central, 600-1000 °C. Además, la energía solar no solo podría almacenarse sino también transportarse como CaO para su uso en otras aplicaciones industriales que requieran calor. La alta conductividad térmica [1, 2] y la alta densidad de almacenamiento de energía que presenta la caliza natural, alrededor de 3,26 GJm⁻³ [3-5] hacen que este sistema sea de interés para almacenamiento termoquímico de energía. Recientemente, se ha desarrollado una nueva expresión para el cálculo de la densidad energética de la caliza considerando las condiciones específicas de operación en una planta CSP de torre central, la conversión del CaO y teniendo en cuenta el volumen de almacenamiento de CO₂. Esta expresión proporciona valores de densidad energética en el rango 0.2-0.9 GJm⁻³ [6], muy similares a los de las sales solares, aunque con las ventajas de que este sistema no presenta los problemas de corrosión derivados de las sales.

Tanto la caliza como la dolomita, a diferencia de las sales solares, son minerales de origen natural disponibles en abundancia en la naturaleza, muy económicas y no son tóxicos ni corrosivos. Sin embargo, la caliza generalmente ha sido descartada como una opción factible para TCES debido a la marcada desactivación del CaO con el número de ciclos de calcinación/carbonatación. Este hecho ha sido demostrado a partir de estudios a escala de laboratorio enfocados en el uso del ciclo CaL para captura de CO₂ [3, 4, 7-9]. Por lo tanto, en este capítulo, el objetivo principal es investigar el comportamiento de dos carbonatos naturales, caliza y dolomita, cuando se someten a diferentes condiciones de trabajo para lograr una conversión alta y estable, así como maximizar la eficiencia de la integración CaL-CSP a lo largo de los ciclos de calcinación/carbonatación para TCES en CSP [9].

Entre los primeros experimentos realizados, se estudió el efecto de la atmósfera en la velocidad de calcinación de la caliza natural. Para analizar el efecto de una atmósfera de N_2 o He puro, se elevó la temperatura a una muestra de caliza hasta $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $300\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, **figura 3.1.1**, y se obtuvo la evolución en el tiempo del peso hasta alcanzar la temperatura fijada. Como puede observarse, la calcinación de la muestra ocurre a una velocidad considerablemente más rápida en atmósfera de He que en N_2 . Este comportamiento puede deberse a la mayor conductividad térmica que presenta el He en comparación con la del N_2 , así como a la mayor difusión que presenta el CO_2 liberado en una atmósfera de He que en N_2 [10-13].

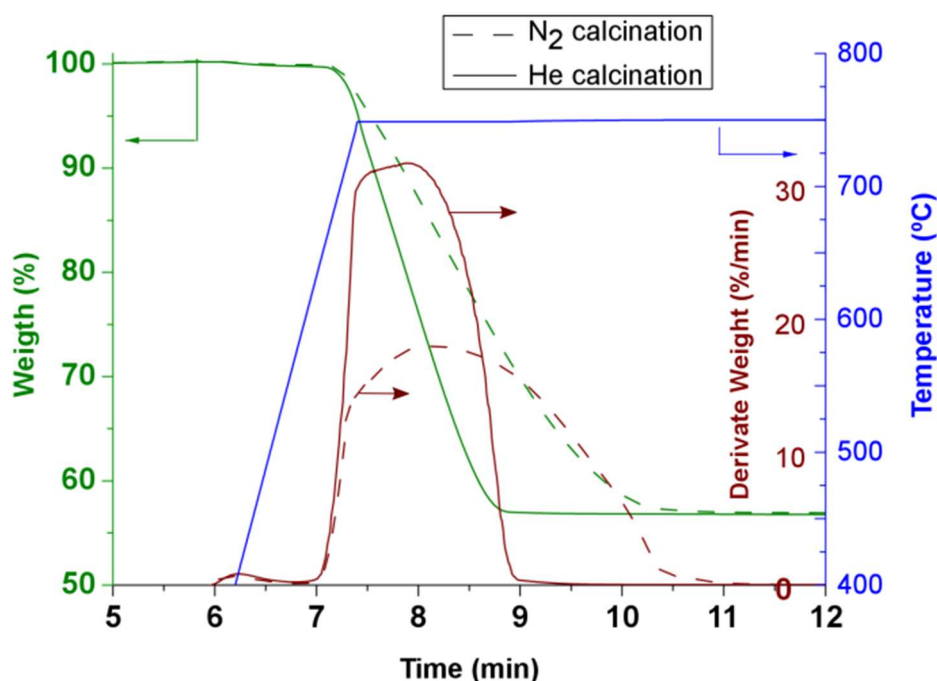


Figura 3.1.1. Evolución del peso en función del tiempo, derivada del peso y temperatura durante la calcinación de la caliza en una atmósfera pura de N_2 o He.

Por lo tanto, la calcinación podría lograrse completamente en He a una temperatura de $725\text{ }^{\circ}\text{C}$ en menos de dos minutos. Como se puntualizó en el **Capítulo 1** de la tesis, el He es fácilmente separable del CO_2 liberado mediante membranas comerciales ya existentes [14, 15], lo que hace que la calcinación bajo este gas sea una técnica adecuada para la integración propuesta de CaL-CSP. Además, el uso del He tiene como ventaja que la calcinación completa se alcanza a menor temperatura que en N_2 . Estas

ventajas son muy importantes a la hora de poner en marcha esta integración, ya que llevar a cabo calcinaciones a una temperatura más baja, 725 °C, permitiría utilizar receptores solares más económicos. Estos receptores, se basarían en aleaciones metálicas capaces de funcionar a temperaturas de hasta 800 °C, siendo materiales y tecnologías maduras en la industria [16].

En este capítulo de tesis, una vez estudiada la temperatura a la que se puede llevar a cabo las calcinaciones y vistas las ventajas de utilizar He como gas, se llevaron a cabo experimentos termogravimétricos de calcinación/carbonatación, donde la temperatura de calcinación se fijó a 725 °C en He y la temperatura de carbonatación se estableció a 850 °C en CO₂ puro. La temperatura de carbonatación, fue optimizada considerando que la eficiencia del proceso aumenta con la temperatura en el reactor, como ya se explicó en el **Capítulo 1**, y siendo esta temperatura la más alta para que la carbonatación se lleve a cabo a una velocidad adecuada. Los datos de conversión a lo largo de los ciclos para el CaO derivados de la caliza y la dolomita se representan en la **figura 3.1.2**. Estos datos fueron obtenidos a partir de la **ecuación 1.8**, ya descrita y definida en el **Capítulo 1**. En esta figura, se comparan los resultados obtenidos para los ciclos de calcinación/carbonatación llevados a cabo en condiciones de almacenamiento termoquímico de energía solar concentrada (CaL-CSP-He) y en condiciones de captura de CO₂ (CaL-CCS). Debe destacarse que las condiciones de calcinación/carbonatación para lograr una máxima eficiencia en el proceso de integración de CaL-CSP difieren radicalmente de las correspondientes al proceso de CaL para la captura de CO₂, CaL-CCS. Con este estudio, se quiere demostrar que un mismo proceso como es el CaL para los mismos materiales provoca distintos efectos según las condiciones a las que se someta el material y según para el fin que se utilicen.

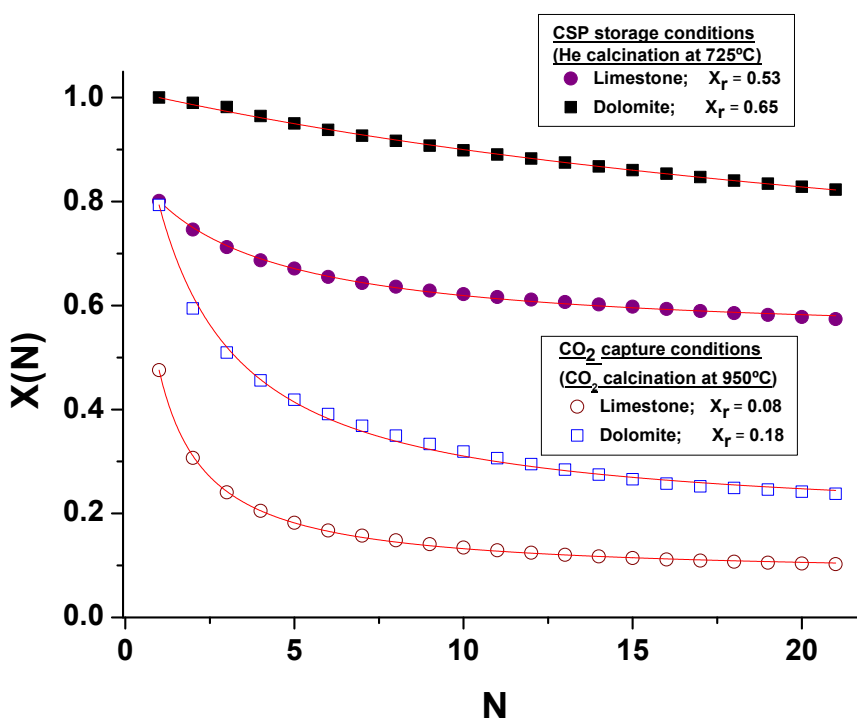


Figura 3.1.2. Conversión del CaO derivado de la caliza y la dolomita sometidos a ciclos de calcinación/carbonatación en condiciones de almacenamiento termoquímico de energía solar concentrada, CSP, (calcinación en He a 725 °C, carbonatación en CO₂ a 850 °C) y captura de CO₂ (calcinación en 70% CO₂/30% aire vol/vol a 950 °C, carbonatación en 15% de CO₂/85% de aire vol/vol a 650 °C). Los tiempos de residencia para ambas etapas se fijaron en 5 min. Las líneas continuas representan el mejor ajuste de la ecuación 3.1 a los datos experimentales. Los valores obtenidos para la conversión residual (X_r) se muestran en las leyendas.

Como se sabe de estudios previos [17], se puede observar en la **figura 3.1.2** que la conversión del CaO muestra una drástica caída a medida que aumenta el número de ciclos en condiciones de captura de CO₂. Por el contrario, la conversión del CaO en estas condiciones de operación para almacenamiento de energía termoquímica en plantas CSP, toma valores notablemente altos. Aun así, la tendencia de la conversión a disminuir observada en condiciones de captura de CO₂, también son apreciadas, aunque en menor medida, cuando transcurren los ciclos para almacenamiento de energía. Los datos de conversión a lo largo de los ciclos del CaO han sido ajustados mediante la siguiente ecuación semiempírica, **ecuación 3.1.1** [7, 18, 19]:

$$X_N = X_r + \frac{X_1}{k(N-1) + (1 - X_r/X_1)^{-1}}; \quad (N = 1, 2 \dots) \quad (3.1.1)$$

donde N es el número del ciclo, X_1 es la conversión de CaO en el primer ciclo, k es la constante de velocidad de desactivación del material y X_r es la conversión residual hacia la cual la conversión de CaO converge asintóticamente después de un número muy grande de ciclos. Se ha obtenido un buen ajuste para ambas condiciones de operación y ambos materiales.

La conversión residual en condiciones de captura de CO₂ toma valores de 0.08 y 0.18 para el CaO derivado de la caliza y la dolomita, respectivamente. Estos datos fueron obtenidos y publicados en estudios previos en nuestro grupo de investigación [20]. Esta desactivación del material se considera bastante elevada para poder maximizar la eficiencia del proceso de captura de CO₂. En contraste, los valores de conversión residual del CaO, cuando estos materiales son sometidos a condiciones de almacenamiento de energía (CaL-CSP-He), fueron bastante superiores, siendo 0.53 para la caliza y 0.65 para la dolomita. En concreto, la dolomita en ambas condiciones presenta valores de conversión del CaO más elevados que la caliza y en particular, para almacenamiento de energía, presenta valores muy buenos y prometedores. Es importante destacar, que estos valores bastante elevados de conversión residual han sido obtenidos para cortos tiempos de residencia, tan solo 5 minutos. Esto permitiría en la práctica el uso de reactores de lecho fluidizado circulante (CFB) que asegurarían una transferencia de masa y calor altamente eficiente para las reacciones gas-sólido, y cuya idoneidad para el proceso CaL ha sido demostrada en plantas piloto para captura de CO₂ [21, 22].

Una vez se han obtenido estos resultados, se pasa a examinar el papel de los tiempos de residencia en el carbonatador, ya que se conoce que puede haber una diferencia importante de conversión según el tiempo que permanezca el sólido en la fase lenta en la etapa de carbonatación [23]. Para ello, se realizó un estudio usando diferentes tiempos de residencia en atmósfera de CO₂, mientras que el tiempo de calcinación se mantuvo fijo, 5 minutos, en todos los estudios. Este tiempo fue fijado cuando se analizó el primer experimento, *figura 3.1.1*, para asegurar su completa calcinación en He. Las *figuras 3.1.3a* y *3.1.3b* muestran la evolución de la conversión del CaO en función del

tiempo en condiciones de almacenamiento de energía, CaL-CSP-He, durante el primer y el 21° ciclo, respectivamente. La metodología llevada a cabo fue calcinaciones en He a 725 °C y carbonataciones en CO₂ puro a 850 °C. Los tiempos de residencia de la carbonatación se variaron entre 1, 5 y 10 minutos.

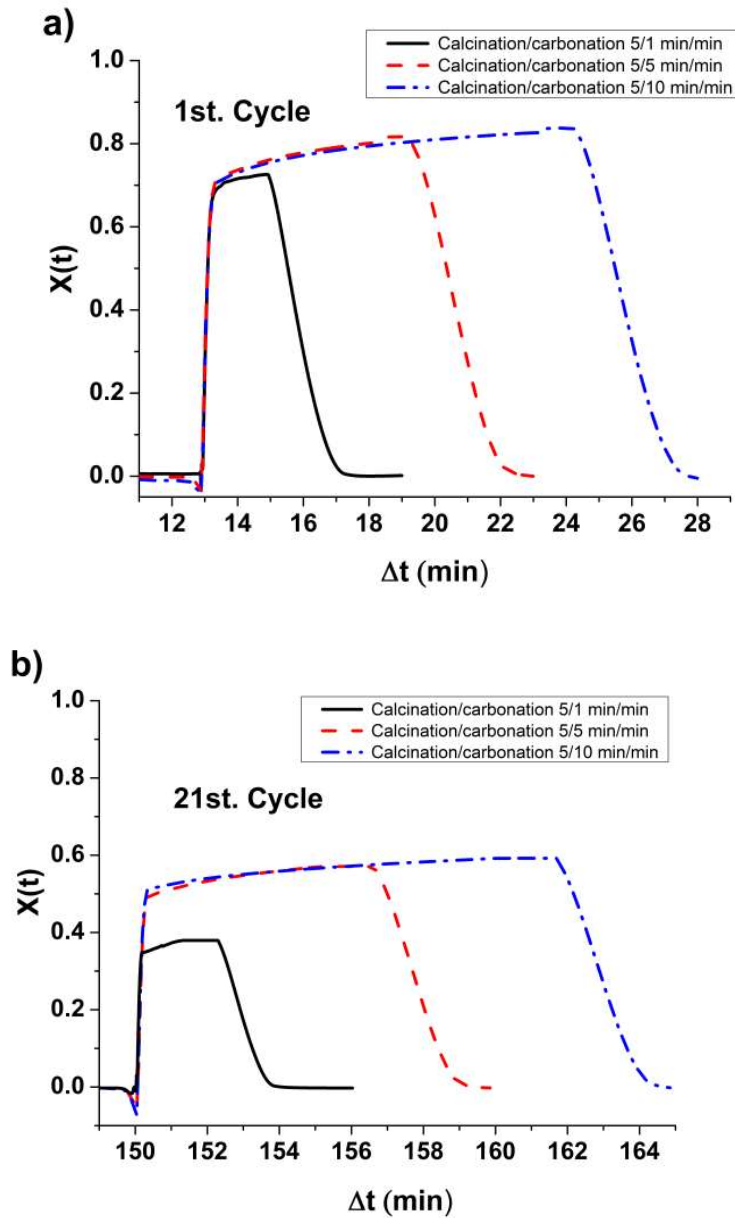


Figura 3.1.3. Evolución de la conversión de CaO en función del tiempo durante el primer ciclo (a) y el ciclo 21 (b) para ciclos de calcinación/carbonatación llevados a cabo en condiciones de almacenamiento de energía, CaL-CSP (calcinación en He a 725°C, carbonatación bajo CO₂ a 850°C). El tiempo de residencia de la calcinación se fijó en 5 minutos, mientras que el tiempo de residencia en la carbonatación se varió entre 1, 5 y 10 minutos.

La etapa de carbonatación se produce a través de dos fases claramente distinguibles, *figura 3.1.3*, las cuales fueron descritas en detalle en el *Capítulo 1* de esta tesis doctoral. Como se puede observar en la *figura 3.1.3a*, la carbonatación en la fase controlada por difusión, es despreciable en tiempos de residencia cortos entre 1, 5 y 10 minutos en condiciones de CaL-CSP-He. Sin embargo, el uso de tiempos de residencia muy cortos, como es el caso de 1 min, reduce la actividad de las partículas de CaO regeneradas en la etapa rápida, *figura 3.1.3b*. Esta observación sugiere que la etapa difusiva tiene como función la mejora del área superficial de los granos de CaO regenerados. Por otro lado, entre 5 y 10 minutos, se observa que no existe un efecto positivo cuando se alarga el tiempo de residencia más allá de 5 minutos. Por lo tanto, los tiempos de residencia en la práctica no deberían ser demasiado cortos, pero aumentarlos por encima de 10 min no da lugar a un beneficio adicional. Por ello, todos los experimentos realizados para ver la eficiencia de esta integración se llevaron a cabo con 5 minutos de tiempo de residencia para calcinaciones y carbonataciones.

De acuerdo con estudios previos, la conversión de CaO se correlaciona directamente con el tamaño promedio de los granos de CaO, que determina el área de superficie disponible para la fase rápida de la carbonatación [24]. A medida que aumenta el número de ciclos, los granos de CaO se sinterizan progresivamente, lo que conduce a una pérdida de conversión. Las *figuras 3.1.4 y 3.1.5* muestran las imágenes de microscopía SEM para las muestras de caliza y dolomita después de los ciclos en ambas condiciones de operación estudiados.

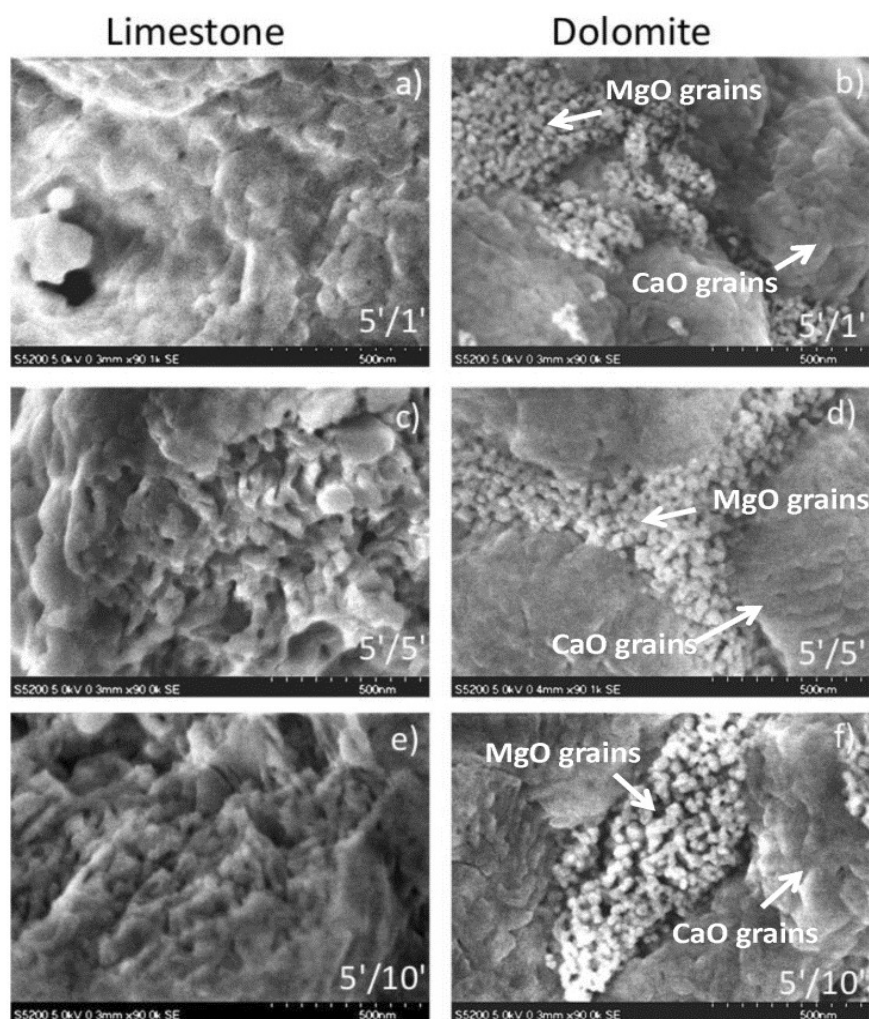


Figura 3.1.4. Imágenes SEM de caliza (a, c, e) y dolomita (b, d, f) después de someterse a 20 ciclos en condiciones de almacenamiento de energía, CaL-CSP-He (carbonatación en CO_2 a 850 °C y calcinación en He a 725 °C). Los tiempos de residencia de la carbonatación se cambiaron entre 1, 5 y 10 minutos, mientras que el tiempo de residencia para la calcinación se fijó en 5 minutos. Las barras de escala corresponden a 500 nm.

En estas imágenes SEM, **figura 3.1.4**, el tamaño promedio de los granos de CaO después de los ciclos cuando las muestras han sido cicladas en condiciones de almacenamiento de energía, CaL-CSP-He, es del orden de decenas de nanómetros. Al presentar granos de CaO pequeños, menor tamaño de grano implica más superficie activa para carbonatarse, los valores de conversión fueron más elevados en estas condiciones. Cuando las muestras son carbonatadas solo durante 1 min, se observa mayor sinterización que para los otros dos tiempos estudiados. Cuando las muestras son cicladas en condiciones de captura de CO_2 , CaL-CCS, **figura 3.1.5c** y **3.1.5d**, el tamaño de los granos

de CaO es mayor, del orden de cientos de nanómetros. En estas imágenes SEM, se observa como los granos de CaO de ambos materiales se encuentran más sinterizados cuando se ciclan en condiciones de captura de CO₂, obteniéndose por tanto una menor actividad. Esto es debido a que las calcinaciones se llevan a cabo en atmósfera de CO₂ y alta temperatura. En las imágenes SEM se observa la presencia de granos inertes de MgO segregados de la estructura de CaO para las muestras de dolomita después de los ciclos en ambas condiciones. Gracias a la presencia de estos granos inertes de MgO, se ve dificultada la agregación y la sinterización de los granos de CaO [25], lo que ayuda a mitigar la pérdida de la reactividad del CaO en la dolomita, obteniéndose como ya se ha visto, mayores valores de conversión a lo largo de los ciclos.

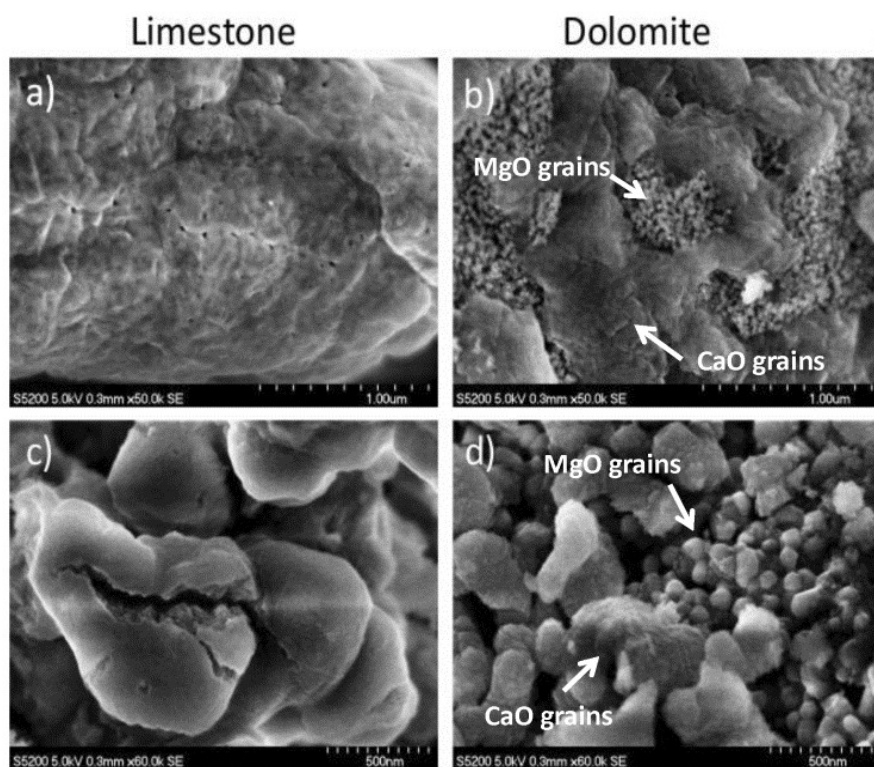


Figura 3.1.5. Imágenes SEM de caliza (a, c) y dolomita (b, d) después de someterse a 20 ciclos en condiciones de almacenamiento de energía, CaL-CSP-He (carbonatación en CO₂ a 850 °C y calcinación en He a 725 °C) y condiciones de captura de CO₂, CaL-CSP-CCS (carbonatación en 15% de CO₂ a 650 °C y calcinación en 70% de CO₂ a 950 °C). Los tiempos de residencia para la carbonatación y la calcinación se fijaron en 5 min. Las barras de escala fueron de 1mm para las imágenes a y b, y de 500nm para las imágenes c y d.

3.2 Almacenamiento a gran escala de energía solar a alta temperatura usando minerales naturales.

Ante la sucesiva pérdida de reactividad obtenida a lo largo de los ciclos de calcinación/carbonatación de los carbonatos naturales analizados en el estudio anterior, *apartado 3.1*, el objetivo principal de la presente tesis radica en el desarrollo de unas condiciones de operación que nos impida o atrase lo máximo posible esa pérdida de actividad usando dichos materiales tan ventajosos. En este estudio, se han analizado dichos carbonatos, así como otro carbonato natural como es el mármol. Estos materiales con diferente granulometría, han sido sometidos a ambas condiciones, CaL-CSP-He y CaL-CCS, para ver si el comportamiento multicíclico pudiera estar relacionado con la microestructura de éstos. Generalmente, el tamaño de partícula juega un papel relevante en los procesos industriales basados en lechos fluidizados circulantes (CFB) que dependen de la eficiencia de los ciclones para la separación de las partículas de las corrientes de gas, y así transportar los sólidos entre los diferentes reactores [14]. La eficiencia de recolección de los ciclones comerciales disminuye drásticamente para las partículas de menos de 10 μm de tamaño [28]. Además, las trayectorias de las partículas y el tiempo de residencia en los ciclones dependen críticamente de su tamaño. Por lo tanto, el límite inferior del tamaño de partícula típico para asegurar una eficiencia aceptable de los ciclones es de alrededor de 50 μm [29].

La mayoría de las investigaciones centradas en el efecto del tamaño de partícula en la conversión del CaO durante la carbonatación se han llevado a cabo bajo condiciones de captura de CO_2 [30-32]. Bajo estas condiciones, la principal limitación con respecto al tamaño de partícula se produce en la etapa de carbonatación, ya que se ve dificultada la difusión de moléculas de CO_2 a través de los poros de las partículas de CaO. Esta limitación se observa para partículas de más de 300 μm [33,34]. Teniendo en cuenta las restricciones impuestas por los ciclones comerciales y la difusión a través de los poros, el tamaño de partícula óptimo utilizado en plantas a escala piloto de CaL para capturar CO_2 está en el rango de 100-300 μm [35-38]. Otro fenómeno importante que podría limitar las reacciones gas-sólido con respecto al tamaño de partícula es la obstrucción de poros si el tamaño de poro no es suficientemente grande y las condiciones de carbonatación conducen a una acumulación muy rápida de una capa gruesa de CaCO_3 en la superficie

de las partículas de CaO. Por tanto, todo ello será estudiado en este capítulo de tesis para ambas condiciones de operación.

La *figura 3.2.1* muestra los termogramas obtenidos para el primer ciclo del mármol tanto en condiciones de almacenamiento de energía, *figura 3.2.1a*, como en condiciones de captura de CO₂, *figura 3.2.1b*. Como se observa en la *figura 3.2.1a*, la primera calcinación del mármol en He es incompleta para las muestras con un tamaño de partícula superior a 45 μm . Esto puede explicarse con el alto grado de cristalinidad del mármol, provocada por las condiciones naturales de formación de este material. Este aumento de cristalinidad, impide la difusión del CO₂ a través de la capa de CaCO₃ formada en la etapa de carbonatación. Este comportamiento, ya fue observado en estudios anteriores [26, 27]. En cuanto al comportamiento del material en la etapa de calcinación en condiciones de captura de CO₂, no se observa este efecto para ninguna de las dos fracciones. Esto es debido a la alta temperatura de calcinación y a la alta concentración de CO₂. En contraste, la calcinación no se ve obstaculizada para la dolomita en ninguna de las dos condiciones, ya que los granos de MgO inertes favorecen la difusión del CO₂ a través de la capa de carbonato como es sabido de estudios previos [25, 28].

En cuanto a la etapa de carbonatación, la cinética de reacción se encuentra bastante influenciada por las condiciones de operación a las que se someten las muestras. En la *figura 3.2.1a*, la fase rápida es la que contribuye principalmente a la absorción de CO₂ en condiciones de almacenamiento de energía, CaL-CSP-He, lo que puede explicarse por la alta concentración de CO₂ y la alta temperatura de carbonatación, que hacen que la cinética de la reacción se vea mejorada. Por el contrario, se observa en la *figura 3.2.1b* que la fase rápida en la etapa de carbonatación se encuentra obstaculizada en condiciones de captura de CO₂, CaL-CCS. Esto es producido por la menor presión parcial de CO₂, 15% v/v, y la menor temperatura de carbonatación. Aun así, el mayor responsable y contribuyente de este impedimento en la etapa rápida de carbonatación bajo estas condiciones de operación, es debido a las severas condiciones de calcinación. La calcinación en condiciones tan extremas reduce drásticamente el área superficial del CaO disponible para la carbonatación en la etapa rápida. Por otro lado, en la *figura 3.2.1b* se observa que la etapa difusiva es mucho más relevante en condiciones de captura de CO₂. Como se ha mostrado en simulaciones de procesos [29] sobre la integración del CaL para la captura de CO₂, la eficiencia de la captura de CO₂ y la penalización energética podrían mejorarse prolongando el tiempo de residencia de los sólidos en el carbonatador más allá

de unos minutos. Por el contrario, en condiciones de almacenamiento de energía, la fase difusiva es casi despreciable, *figura 3.2.1a*, y un incremento del tiempo de residencia lejos de aumentar la eficacia produciría una penalización energética.

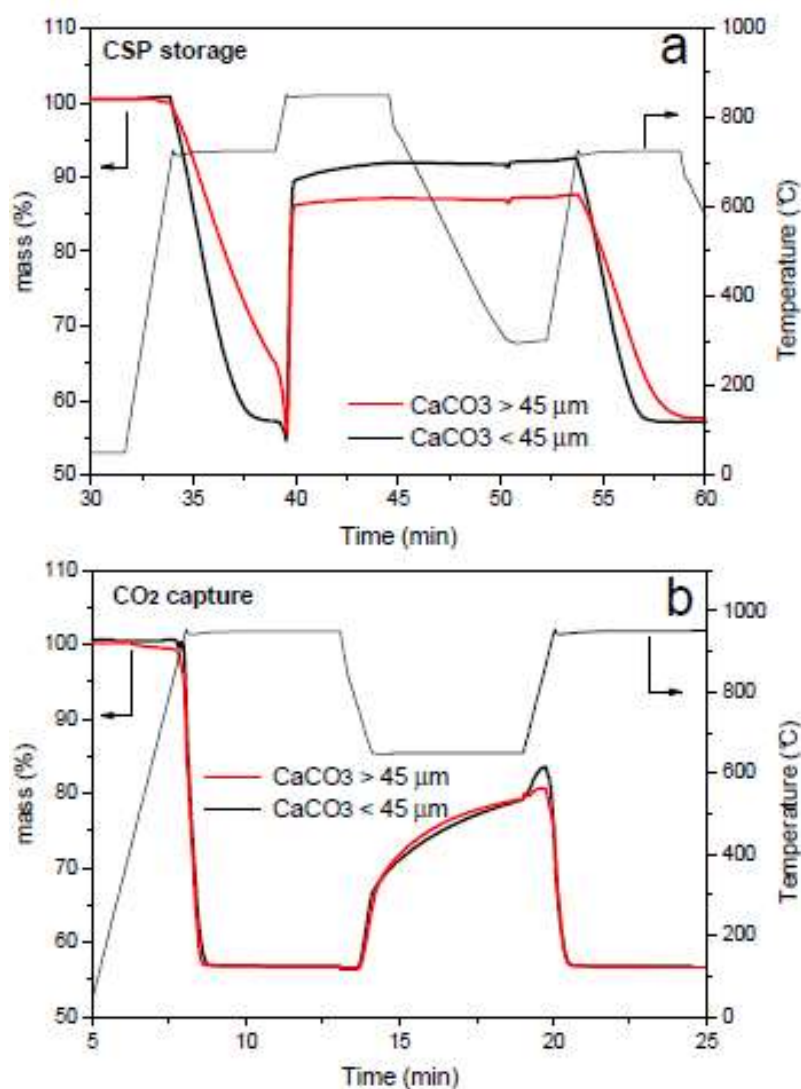


Figura 3.2.1. Evolución del peso a lo largo del tiempo en el primer ciclo en función de la temperatura para una muestra de mármol con diferentes tamaños de partículas, en condiciones de almacenamiento de energía, CaL-CSP (a) y en condiciones de captura de CO_2 , CaL- CO_2 (b).

Para evaluar objetivamente la actividad de los materiales empleados a lo largo de los ciclos, se propone el uso de la ecuación de conversión efectiva para cada ciclo. La conversión efectiva, $X_{eff}N$, se define como la relación entre la masa de CaO convertido en la reacción de carbonatación y la masa total de la muestra antes de comenzar la carbonatación, **ecuación 3.2.1**:

$$X_{eff}N = \frac{m_{carbN} - m_N}{m_N} \cdot \frac{W_{CaO}}{W_{CO_2}} \quad (3.2.1)$$

donde m_N y m_{carbN} son las masas de la muestra antes y después de la etapa de carbonatación en el ciclo N, respectivamente. Por su parte, W_{CaO} (56 g/mol) y W_{CO_2} (44 g/mol) corresponden a las masas molares del CaO y del CO₂.

Al utilizar la conversión efectiva, a diferencia de la conversión del CaO, tenemos en cuenta la posible presencia de componentes inertes en el material en las condiciones de CaL empleadas, que deben transportarse también en la aplicación práctica junto al CaO activo. La cuantificación de la conversión efectiva permite realizar una comparación objetiva entre el rendimiento de los diferentes carbonatos estudiados independientemente de su composición, ya que el parámetro relevante para almacenamiento de energía, CaL-CSP, es la energía liberada por unidad de masa de material que ingresa al carbonatador en el ciclo Nth, que viene dada por $\Delta H_r/W_{CaO}$ (kJ/g) donde $\Delta H_r^0 = -178$ kJ/mol es la entalpía de reacción.

Los valores de conversión efectiva en cada ciclo para los tres carbonatos naturales (caliza, mármol y dolomita) en ambas condiciones de operación y granulometría, se ven reflejados en la **figura 3.2.2**. Es interesante resaltar la relevancia que tienen la diferente granulometría y las diferentes condiciones de operación en los valores de conversión. En condiciones de almacenamiento de energía, la conversión a lo largo de los ciclos disminuye significativamente tanto para la caliza como para el mármol con un tamaño de partícula superior a 45 μm , alcanzando un valor cercano a 0.16 una vez transcurridos los 20 ciclos de calcinación/carbonatación. Sin embargo, para partículas menores de 45 μm , la conversión es bastante mayor para ambos materiales.

Por otro lado, cuando la caliza y el mármol son sometidos a ciclos para captura de CO_2 , se observa que la diferencia de granulometría no produce apenas diferencias en valores de conversión, **figura 3.2.2b**. Como se vio en trabajos previos [30, 31], el tamaño de partícula no representa una limitación en condiciones de captura de CO_2 .

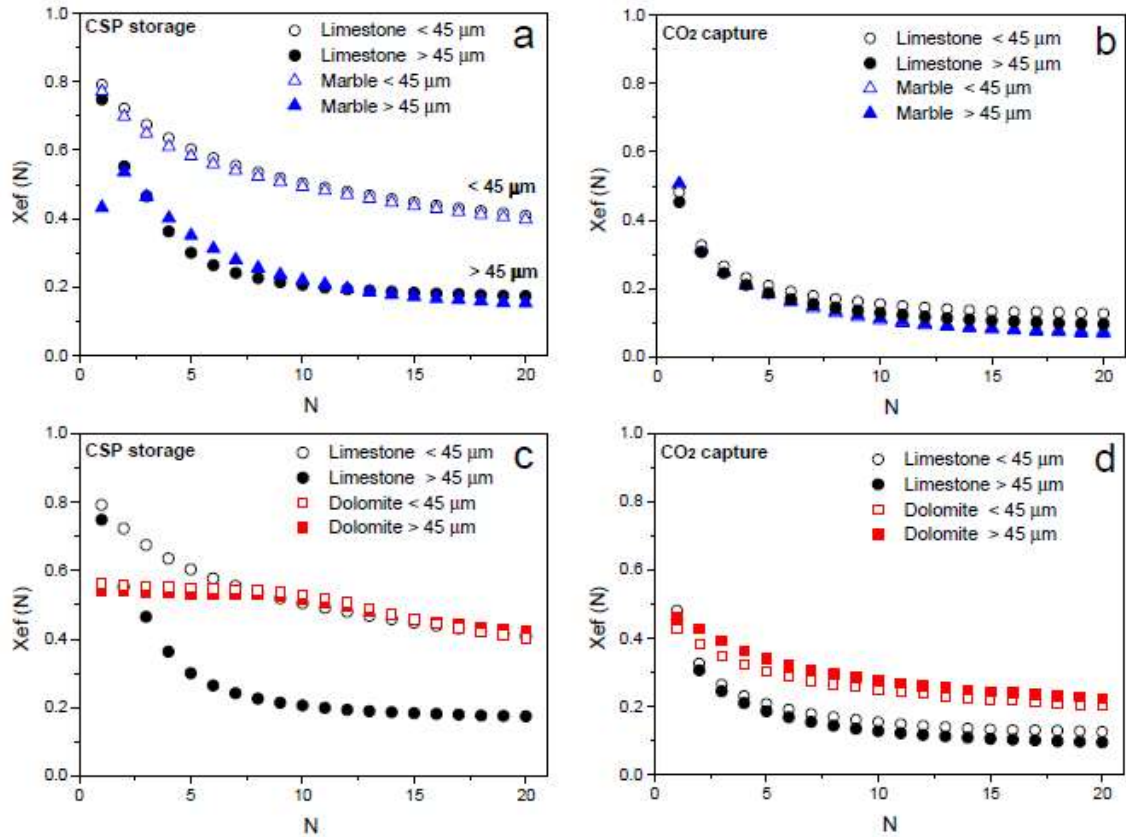


Figura 3.2.2. Conversión efectiva a lo largo de los ciclos (X_{eff}) de la caliza y el mármol con diferente granulometría sometidas a ciclos de CaL en condiciones de almacenamiento de energía (a) y condiciones de captura de CO_2 (b). Cconversión efectiva de la dolomita con diferente granulometría en comparación con la caliza en condiciones de almacenamiento de energía (c) y condiciones de captura de CO_2 (d).

Los valores más bajos de conversión efectiva que se observan en condiciones de captura de CO_2 , **figura 3.2.2b**, en comparación con las condiciones de almacenamiento de energía, se deben a las duras condiciones de calcinación, ya comentadas, necesarias en la captura de CO_2 que conducen a una marcada sinterización de los granos de CaO [32, 33] y a una mayor pérdida de conversión [24] a medida que aumenta el número de ciclos.

La influencia que tiene el tamaño de partícula en la conversión final para ambas condiciones de CaL después de los ciclos se puede explicar a partir del grosor relativo de la capa de CaCO_3 que ha sido formada sobre la superficie de CaO en la fase rápida de la etapa de carbonatación, en comparación con el tamaño de los poros formados en el esqueleto de CaO y la cinética de carbonatación, *figura 3.2.3*. La fase rápida termina cuando la capa de CaCO_3 formada sobre la superficie expuesta de CaO alcanza un espesor crítico. Este espesor se estima que sea de alrededor de 40-50 nm en condiciones de carbonatación para captura de CO_2 [34]. El espesor de esta capa de CaCO_3 aumenta con la temperatura de carbonatación aumenta, como es el caso cuando el material es sometido a condiciones de CaL para almacenamiento de energía [35].

Bajo condiciones de captura de CO_2 , la estructura del CaO se sinteriza severamente por las duras condiciones de calcinación y el tamaño típico de los poros es normalmente superior a 100 nm, los cuales han sido medidos en este estudio por porosimetría de intrusión de Hg, *figura 3.2.3*. El tamaño de estos poros es superior al espesor de la capa de carbonato obtenidas al final de la etapa rápida de carbonatación. Por lo tanto, las moléculas de CO_2 pueden difundirse en los poros de las partículas de CaO y la obstrucción de poros no supondría una limitación para la carbonatación en la fase rápida. Por otro lado, el tamaño de los poros generados en el esqueleto de CaO debido a calcinaciones en ausencia de CO_2 , CaL-CSP-He, a temperaturas relativamente bajas, es típicamente del orden de decenas de nanómetros, *figura 3.2.3*, mientras que el espesor de la capa de CaCO_3 generada bajo altas temperaturas de carbonatación y alta concentración de CO_2 puede ser superior a 100 nm [35]. Además, esta capa de carbonato se forma muy rápidamente debido a la cinética rápida que se produce a altas temperaturas de carbonatación usadas para el almacenamiento de energía, CaL-CSP-He, como se puede observar en la *figura 3.2.1*. Esto conlleva a que el área superficial externa de los granos de CaO derivados de la calcinación en estas condiciones, se tapone rápidamente impidiendo el acceso del CO_2 a la superficie interna del esqueleto de CaO.

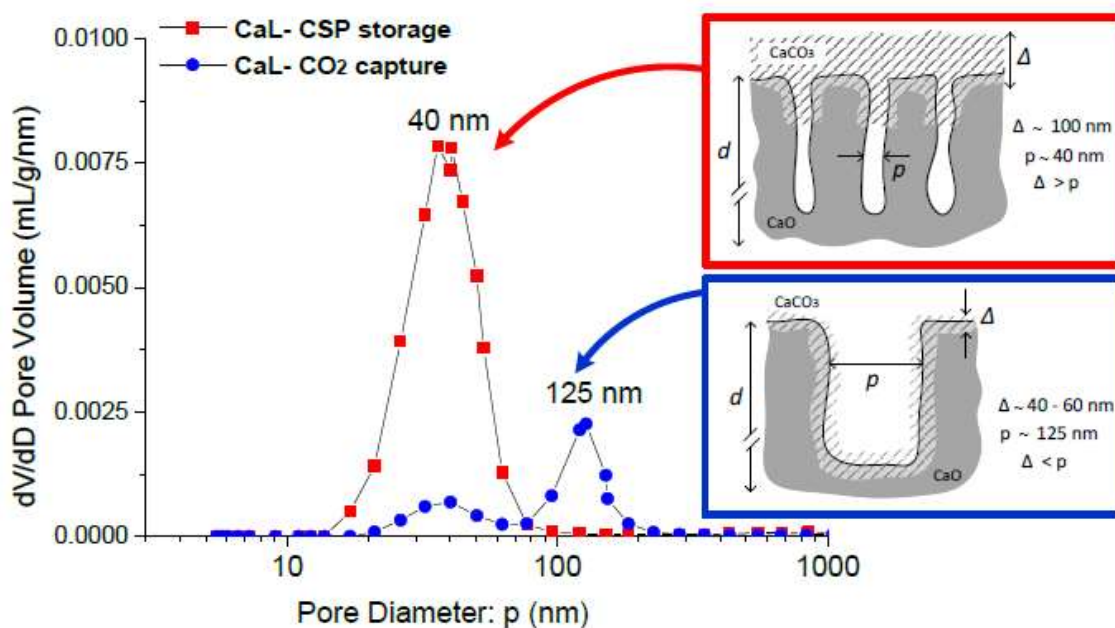


Figura 3.2.3. Distribución del tamaño de poro medida por porosimetría de intrusión de Hg obtenida después de la calcinación bajo N_2 puro a $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ y CO_2 puro a $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ correspondiente al almacenamiento de energía, CaL-CSP, y condiciones de captura de CO_2 , CaL-CCS, respectivamente. Las leyendas muestran el proceso de crecimiento de la capa de $CaCO_3$ en partículas de CaO porosas bajo condiciones de almacenamiento de energía y captura de CO_2 .

Para obtener información a partir de la morfología del CaO superficial, se realizaron micrografías SEM, **figura 3.2.4**, para la caliza y el mármol después de 20 ciclos, terminando en calcinación, bajo condiciones de almacenamiento de energía, **figura 3.2.4a**, y de captura de CO_2 , **figura 3.2.4b**. Como se puede observar, los poros obtenidos para las partículas de CaO cicladas bajo condiciones de almacenamiento de energía muestran un tamaño del orden de decenas de nanómetros, **figura 3.2.4a**, en contraste con los poros más amplios, $\sim 100\text{ nm}$, observables en las partículas de CaO altamente sinterizadas después de 20 ciclos en condiciones de captura de CO_2 , **figura 3.2.4b**.

Las micrografías SEM mostradas en la **figura 3.2.5** ilustran el efecto del tamaño de partícula sobre la morfología de las partículas de CaO cicladas en condiciones de almacenamiento de energía. Como se puede observar, los granos de CaO parecen más sinterizados para los carbonatos con partículas mayores de $45\text{ }\mu\text{m}$, **figura 3.2.5a**, lo que es consistente con la desactivación pronunciada experimentada por esta muestra. Podría

decirse que los poros de CaO que se taponan por la capa de producto en el caso de las partículas más grandes son propensos a sinterizarse en las calcinaciones sucesivas, reduciendo progresivamente el área superficial del CaO disponible para la carbonatación. Por el contrario, los poros de las partículas más pequeñas, menor de $45\ \mu\text{m}$, serían totalmente accesibles para el CO_2 , lo que conduce a la carbonatación de toda la superficie de CaO disponible. Así, la capa gruesa de CaCO_3 formada por la carbonatación se regenera en un esqueleto de CaO relativamente poroso en cada etapa de calcinación a lo largo de los ciclos, lo que explicaría la alta porosidad relativa de estas muestras como se observa en las imágenes SEM incluso después de 20 ciclos, *figura 3.2.5b*.

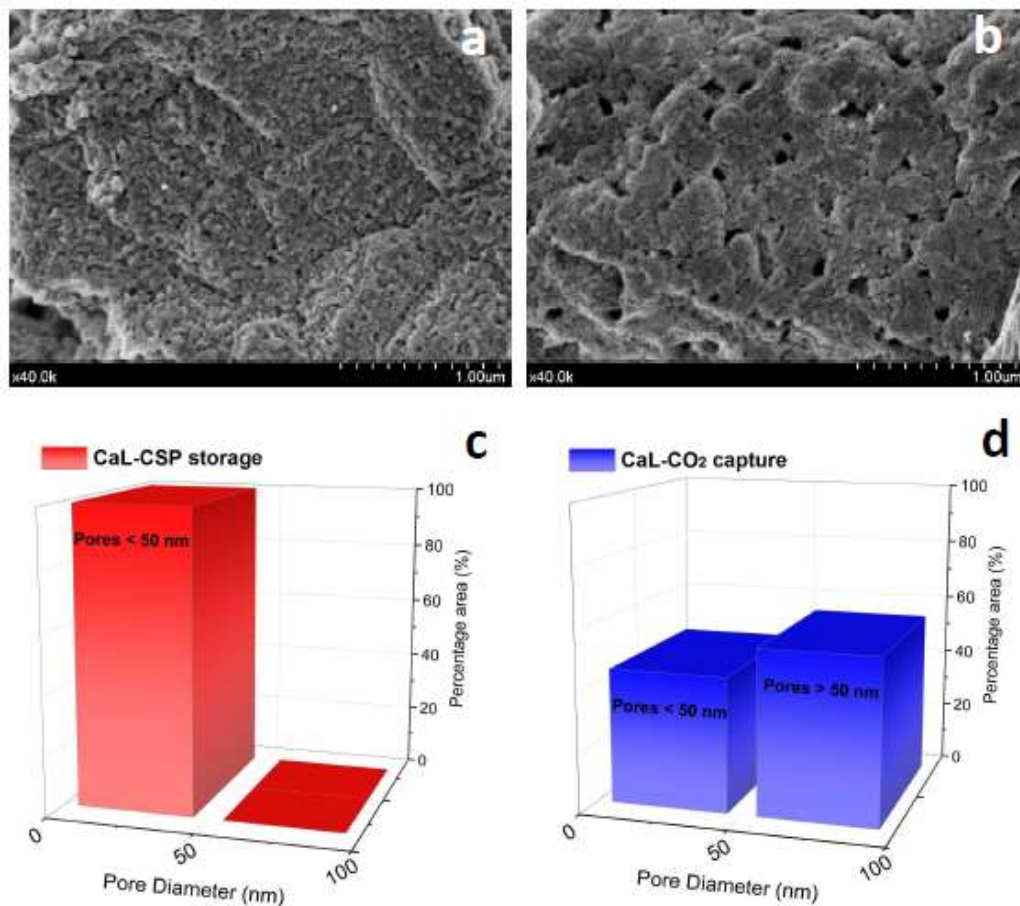


Figura 3.2.4. Micrografías SEM del CaO derivado de CaCO_3 natural ($<45\ \mu\text{m}$) sometidos a 20 ciclos de CaL en condiciones de almacenamiento de energía, CaL-CSP (a), y captura de CO_2 CaL-CCS (b), y las correspondientes distribuciones de poros obtenidas de los análisis de dichas imágenes (c, d).

Como regla general, la operación óptima de los reactores de lecho fluidizado, CFB, y de los ciclones comerciales para recuperar los sólidos de las corrientes de gas requieren del uso de partículas de tamaño del orden de $100\text{ }\mu\text{m}$ o mayor [36]. Por lo tanto, la limitación planteada por el tamaño de partícula, observado en nuestro estudio para la caliza y el mármol en condiciones de almacenamiento de energía es un problema muy relevante a la hora de implantar la integración del proceso CaL en plantas CSP. Sin embargo, nuestros resultados también indican que el comportamiento multicíclico de la dolomita es totalmente diferente al de los otros dos CaCO_3 naturales, descritos anteriormente.

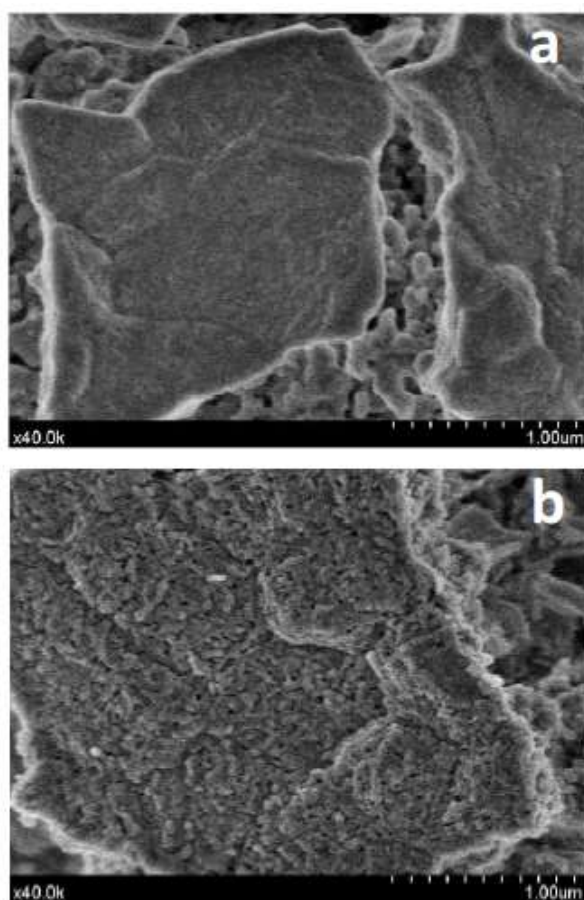


Figura 3.2.5. Micrografías SEM del CaO obtenidos después de la calcinación en el vigésimo ciclo para partículas de CaCO_3 naturales sometidas a ciclos de CaL bajo condiciones de almacenamiento de energía, CaL-CSP-He: (a) $> 45\text{ }\mu\text{m}$; (b) $< 45\text{ }\mu\text{m}$.

La **figura 3.2.2c** y **3.2.2d** muestra los datos de conversión a lo largo de los ciclos para muestras de dolomita sometidas a condiciones de almacenamiento de energía y de captura de CO_2 , respectivamente. Como puede verse, la conversión efectiva de la

dolomita es bastante alta a pesar de la presencia de granos de MgO inertes. Como se sabe de estudios anteriores [23, 26], estos granos inertes estabilizan la estructura del CaO, mitigando la agregación y la sinterización de los granos de CaO. Además, en contraste con el comportamiento de la caliza y el mármol, el tamaño de partícula no limita la carbonatación bajo condiciones de almacenamiento de energía, **figura 3.2.2c**, siendo por tanto los granos inertes de MgO los responsables de mitigar la obstrucción de poros. Probablemente, las moléculas de CO₂ encuentren un camino más factible a través de los poros entre estos granos inertes de MgO para difundir dentro de las partículas y poder carbonatar toda la superficie de CaO disponible. Las micrografías SEM en la **figura 3.2.6** revelan una notable segregación de los granos de MgO y CaO que tiene lugar en las muestras de dolomita sometidas a condiciones de almacenamiento de energía, **figura 3.2.6a**.

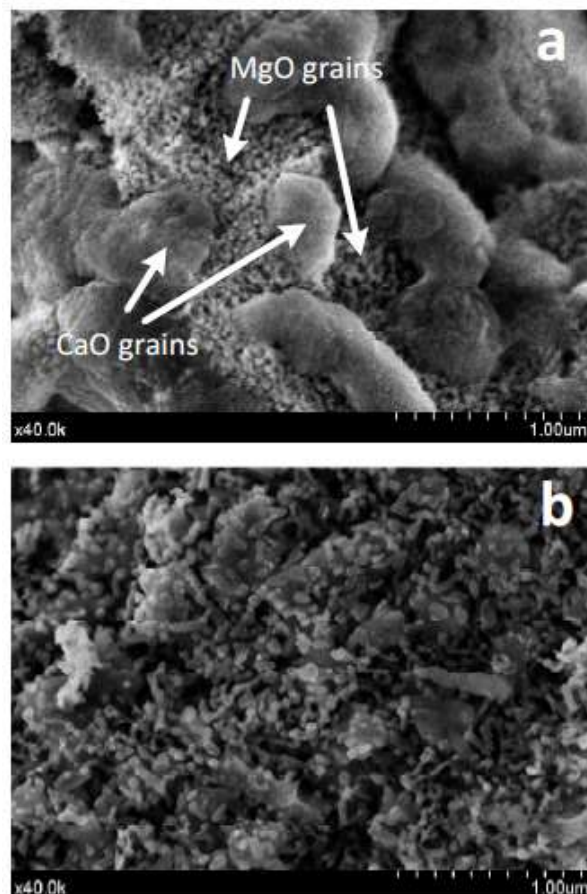


Figura 3.2.6. Micrografías SEM del CaO de la dolomita ($<45\ \mu\text{m}$) obtenidas después 20 calcinaciones cuando el material es sometido a ciclos de CaL en condiciones de almacenamiento de energía, CaL-CSP-He (a) y captura de CO₂, CaL-CCS (b).

3.3 Efecto de la presión sobre la actividad multicíclica de los carbonatos naturales y un composite de Ca/Zr para el almacenamiento de energía en una planta CSP.

De acuerdo con las simulaciones recientes del proceso de integración del CaL en plantas CSP [5], la conversión termoeléctrica mejoraría en condiciones de ciclo cerrado de CO₂ a medida que aumenta en el carbonatador la presión de CO₂, en torno a 3 bares, y la temperatura, ≥ 850 °C, cuyo límite superior sería 973°C para evitar la calcinación a esa presión. Estos resultados se basan en la suposición de que la actividad del CaO a lo largo de los ciclos no se ve afectada por la presión del reactor. Sin embargo, no se investigó dicho efecto en la actividad del CaO. Por tanto, en este capítulo de tesis, se estudia cómo afecta experimentalmente a los materiales utilizados esta presión y temperatura en el carbonatador para el almacenamiento de energía en plantas CSP. El estudio analiza en profundidad el comportamiento de carbonatos naturales, caliza y dolomita, y un composite de ZrO₂/CaCO₃ preparado mediante molienda de alta energía para su uso en el proceso de integración propuesto recientemente de CaL para almacenamiento de energía mediante un ciclo cerrado de CO₂. Estas condiciones se han llevado a cabo en un sistema termogravimétrico a presión montado y puesto en marcha en nuestro laboratorio, pudiéndose alcanzar en ella hasta 5 bares de presión.

Antes de discutir los resultados obtenidos, se hará una breve descripción del reactor montado y puesto en marcha para este estudio, *figura 3.3.1*.

El sistema básicamente consiste en una microbalanza electrónica de alta sensibilidad (2×10^{-7} g) de la marca CI Electronics y un reactor. El reactor es un tubo de mullita no poroso (capaz de mantener 5 bar de presión) rodeado de por un horno cerámico que permite controlar y programar la temperatura de reacción, que se conecta a la balanza por medio de juntas tóricas y abrazaderas de presión que garantizan la estanqueidad y permiten los experimentos a presión. El reactor cuenta con dos termopares para controlar y medir con precisión la temperatura. Uno se coloca justo debajo del crisol de muestra para medir la temperatura de la muestra y el otro se coloca cerca de las resistencias del horno para el control de los programas de temperatura. Se usa un crisol de cerámica (alúmina) plano (0,157 cm³), colocado en el centro del reactor. La microbalanza se calibra con precisión por medio de un conjunto de pesas de calibración que van desde 0 mg hasta 100 mg. La calibración de la temperatura se realizó a partir de la reacción de descomposición conocida del oxalato de calcio hidratado. El efecto *bouyancy* se corrigió

utilizando alúmina como material estándar. La configuración incorpora válvulas de control de presión, un manómetro, controladores máscicos de flujo y válvula de protección contra sobrepresión. Los experimentos a presión absoluta (1 - 3 bar) se realizaron en todos los casos a flujos de CO_2 de $100 \text{ cm}^3/\text{min}$. Las uniones de presión más próximas al horno se refrigeraron mediante ventiladores.

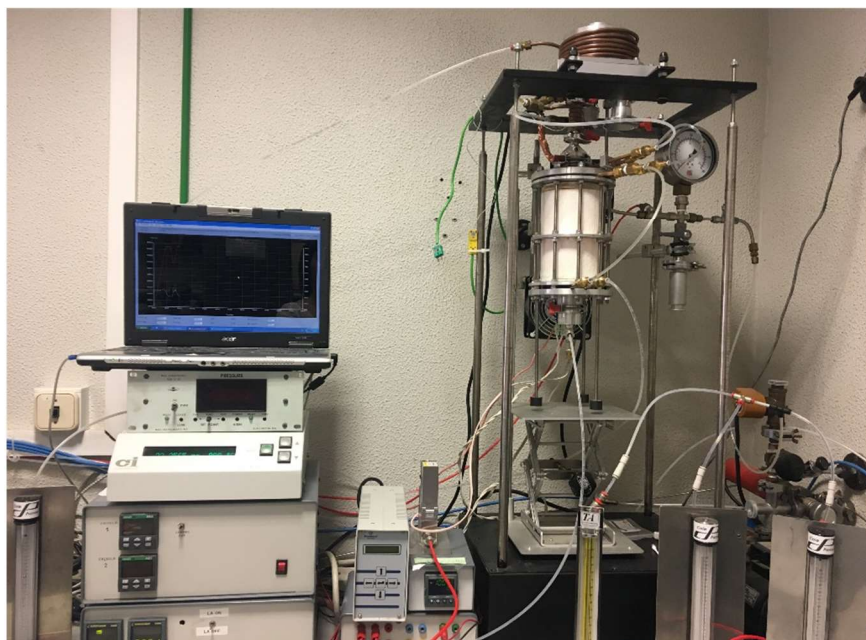
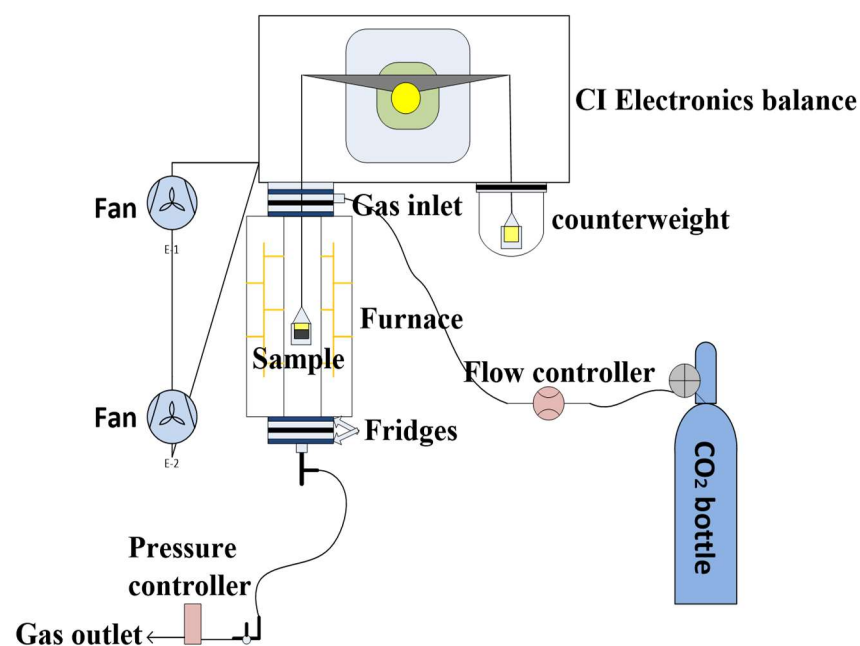


Figura 3.3.1. Esquema y foto de la termobalanza a presión montada y empleada en el presente estudio.

La *figura 3.3.2* muestra la comparación de los datos obtenidos de conversión efectiva a lo largo de los ciclos para las diversas muestras a diferentes presiones de carbonatación, 1 y 3 bares. Una observación relevante es que el aumento de presión en la etapa de carbonatación dificulta la actividad multicíclica en las tres muestras estudiadas. La *figura 3.3.3a* muestra una comparación de los datos de conversión a lo largo de los ciclos medidos para los tres materiales con la carbonatación llevada a cabo a alta presión, 3 bares. La disminución relativa de la conversión con respecto a la carbonatación a un 1 bar se muestra en la *figura 3.3.3b*. Como puede verse, el efecto adverso de aumentar la presión de carbonatación se vuelve más notable en el caso de la caliza que en la dolomita. Para el composite de $\text{ZrO}_2/\text{CaCO}_3$ se obtienen valores de conversión más altos para carbonataciones a alta presión, 3 bares, que para las otras muestras. El valor de X_{eff} alcanzado por el composite a una presión de carbonatación de 3 bares al final de los 20 ciclos llevados a cabo fue de 0.22 en comparación con un valor de 0.15 para la dolomita y de tan solo 0.07 para la caliza. Es importante destacar que esta mejoría de conversión bajo 3 bares de presión en la carbonatación (0.07 frente a la dolomita y 0.15 frente a la caliza), se consigue agregando tan solo un 5% de masa de material inerte, ZrO_2 , a la caliza.

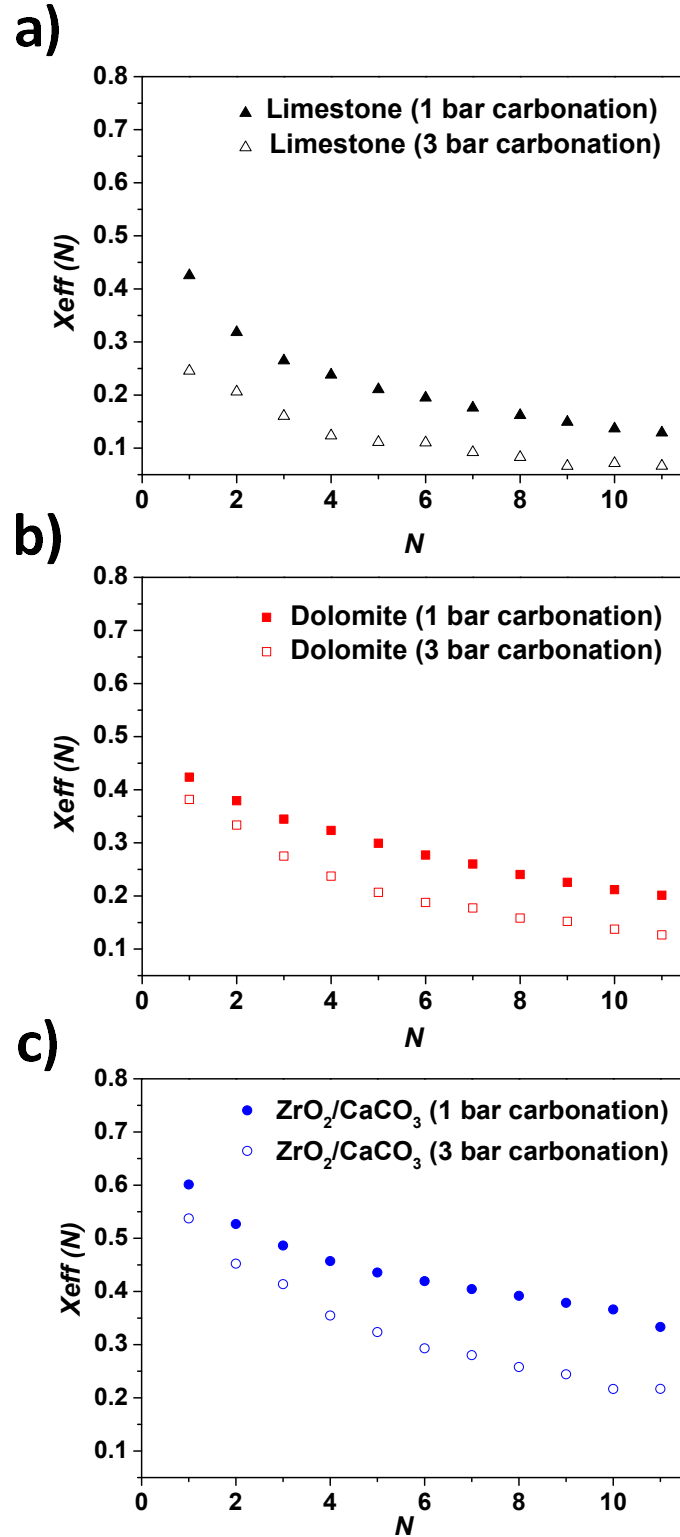


Figura 3.3.2. Datos de conversión efectiva a lo largo de los ciclos para muestras de caliza (a), dolomita (b) y el composite de $\text{ZrO}_2/\text{CaCO}_3$ (c) en función del número de llevados a cabo bajo carbonatación a presión atmosférica y a alta presión (calcinación en CO_2 a 1000°C , carbonatación en CO_2 a 850°C tanto a 1 bar como a 3 bares de presión absoluta).

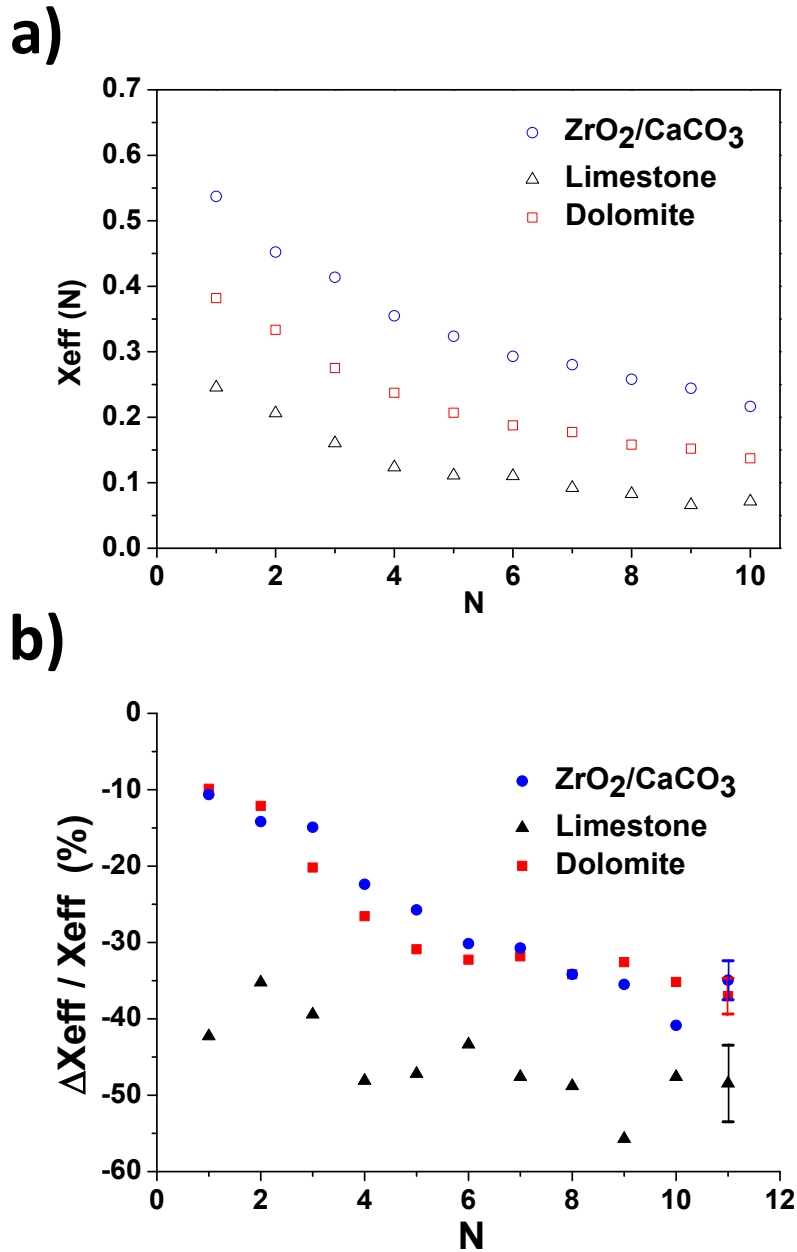


Figura 3.3.3. a) Datos de conversión efectiva a lo largo de los ciclos para muestras de caliza, dolomita y para el composite de $\text{ZrO}_2/\text{CaCO}_3$ realizados en condiciones de almacenamiento de energía (calcinación en CO_2 a 1000°C , carbonatación en CO_2 bajo 3 bares de presión a 850°C). b) Disminución relativa de la conversión efectiva $[(X_{\text{eff}} \text{ a } 3 \text{ bares} - X_{\text{eff}} \text{ a } 1 \text{ bar}) / (X_{\text{eff}} \text{ a } 1 \text{ bar})] \times 100$ en función del número de ciclos llevados a cabo en condiciones de almacenamiento de energía (calcinación en CO_2 a 1000°C , carbonatación bajo CO_2 a 850°C a 1 o 3 bares). Las barras de error muestran la incertidumbre de los datos.

La *figura 3.3.4* muestra la evolución que experimenta la conversión efectiva de los ciclos 1º y 9º para cada una de las muestras estudiadas en ambas presiones de carbonatación. Se puede observar que la fase rápida a alta presión de carbonatación, 3 bar, se encuentra bastante impedida desde el primer ciclo para el CaO derivado de la caliza, mientras que tal efecto no es tan significativo para el composite y la dolomita. Esto sugiere que los granos de CaO sufren una considerable sinterización durante esta etapa de alta temperatura y alta presión. La presencia de granos inertes de MgO en el caso de la dolomita y granos de ZrO₂ en el caso del composite, mitigarían la sinterización de los granos de CaO. Los termogramas en el noveno ciclo, *figura 3.3.4 columna derecha*, muestran que la carbonatación en la fase rápida se encuentra más impedida para el caso de la caliza. Es importante también, ver como la velocidad de calcinación se encuentra igualmente impedida para la muestra carbonatada a alta presión. Este comportamiento en cuanto a cinética, se podría explicar debido al aumento de cristalinidad del CaCO₃ de la muestra al haber estado sometida a alta presión y a alta temperatura en la etapa de carbonatación [37]. Como se ha demostrado en estudios previos, hay una correlación entre el grado de cristalinidad del CaCO₃ y la cinética de calcinación, cuanto mayor es la cristalinidad más lenta es la calcinación [38]. Así, después de 11 ciclos, la calcinación fue incompleta en el tiempo de residencia fijado a pesar de que la temperatura utilizada para la calcinación fuera bastante alta, 1000 °C, lo que impidió seguir realizando sucesivos ciclos. Lograr temperaturas de calcinación superiores a 1000 °C a partir de CSP es un gran desafío técnico, por lo que se detuvieron las pruebas después de 11 ciclos. Por lo tanto, la disminución progresiva de la calcinación observada para en la caliza es también un inconveniente relevante para la integración CaL-CSP, donde las etapas de carbonatación y calcinación deben realizarse en tiempos de residencia cortos [17]. Como se puede observar, la presencia de impurezas en la estructura cristalina del CaCO₃ en el caso de la dolomita y de componentes inertes en el composite de ZrO₂/CaCO₃, permitiría que la descarbonatación avanzara a un ritmo más rápido y no se observara este efecto negativo de utilizar alta presión en el carbonatador.

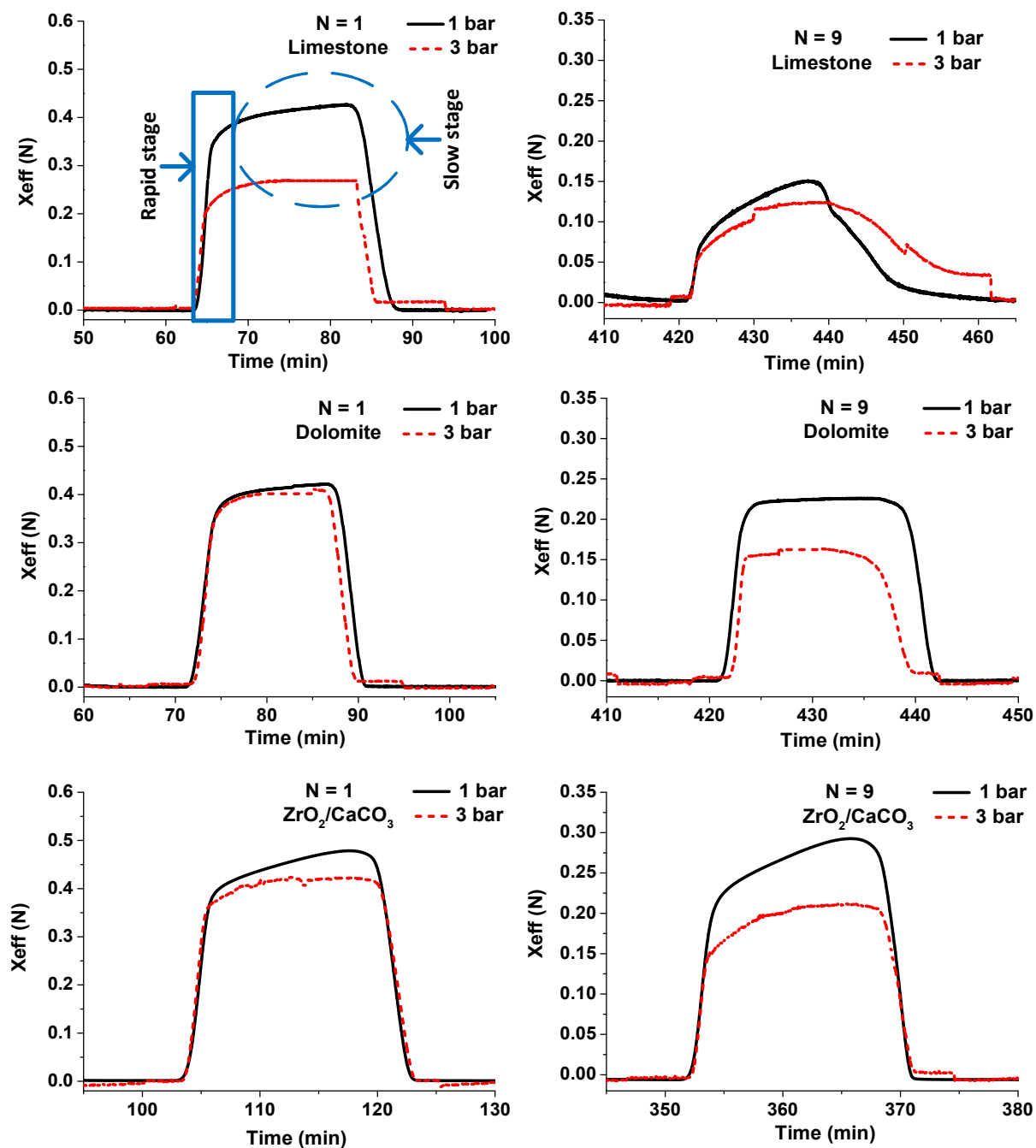


Figura 3.3.4. Evolución a lo largo del tiempo de la conversión de CaO durante el 1^{er} y 9^o ciclo bajo condiciones de almacenamiento de energía (calcinación en CO_2 a 1000 °C, carbonatación bajo CO_2 a 850 °C a una presión absoluta de 1 o 3 bares).

La *figura 3.3.5* muestra imágenes de microscopía SEM de las muestras cicladas, terminando los ciclos en la etapa de calcinación, en ambas condiciones de presión en el carbonatador. Para todas las muestras estudiadas, la carbonatación a 3 bares de presión conduce a una mayor sinterización del CaO y a una reducción en cuanto a porosidad, especialmente en el caso de la caliza. Este aumento de sinterización y pérdida de porosidad en el caso de la caliza, es consistente con la mayor desactivación que presenta el material tal y como se recoge en la *figura 3.3.2*. Por ello, el tamaño de los granos de CaO, que es del orden de 100 nm para las muestras estudiadas a 1 bar de presión absoluta en la carbonatación, *figura 3.3.5a*, se incrementa hasta unas pocas micras para las muestras carbonatadas a 3 bares de presión, *figura 3.3.5b*. En cuanto a los materiales que presentan granos inertes en su estructura, dolomita y el composite de $\text{ZrO}_2/\text{CaCO}_3$, presentan un menor grado de sinterización del CaO ya que se encuentra mitigado por estos granos inertes.

Por lo tanto, este estudio muestra que la sinterización del CaO aumenta bastante a medida que aumenta la presión en el carbonatador. Esto es debido a que la alta presión de CO_2 promovería la agregación de los cristales de CaO nacientes, debido a que la reacción con CO_2 se ve favorecida en las superficies del sólido, conduciendo así a un aumento de las fuerzas de atracción entre partículas [27, 39]. Además, la sinterización del CaO aumenta debido a que las calcinaciones se llevaron a cabo a 1000 °C. Esta temperatura es muy próxima a la temperatura de Tamman del CaO, aproximadamente 1170 °C [11]. La temperatura de Tamman se puede definir como próxima a la mitad de la temperatura de fusión expresada en Kelvin. A esta temperatura la movilidad y reactividad de las moléculas/átomos en un sólido empieza a ser apreciable. Por ello, el aumento de presión de CO_2 justo después de la calcinación, aumentaría la sinterización de los granos de CaO, lo que dificultaría la carbonatación en la fase rápida como se observa en el primer ciclo de la *figura 3.3.4*. En el caso de la dolomita y el composite de $\text{ZrO}_2/\text{CaCO}_3$, los granos inertes de MgO y ZrO_2 , respectivamente, impiden la agregación de los cristales nacientes de CaO y por tanto su mayor sinterización. Sin embargo, a medida que el número de ciclos avanza, este impedimento estérico va perdiendo eficacia debido a que estos granos inertes se segregan del esqueleto de CaO. Esta agregación y posterior sinterización aumenta cuando estos materiales son sometidos a mayor presión, 3 bares, debido a las fuerzas de compresión que se generan [40].

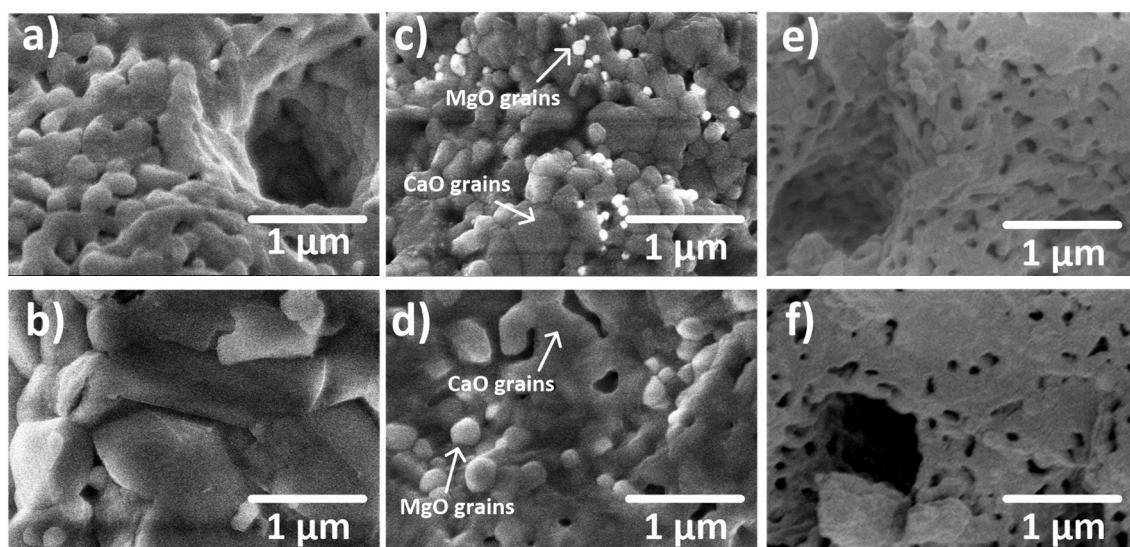


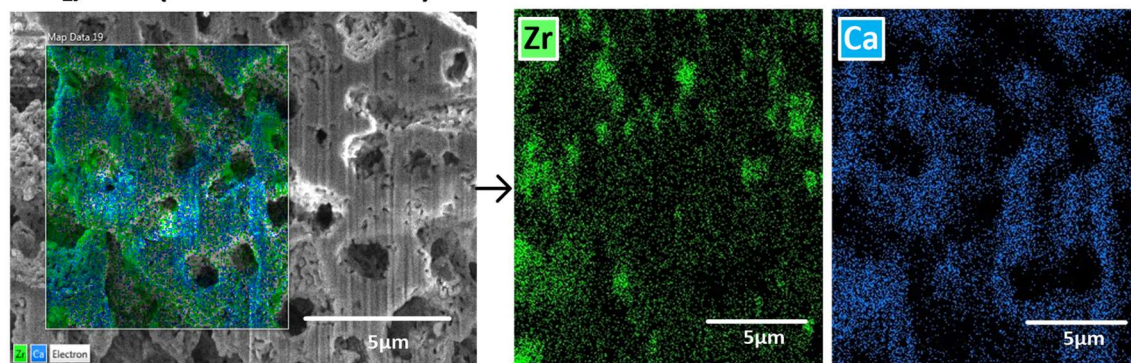
Figura 3.3.5. Micrografías SEM de la caliza (a, b), la dolomita (c, d) y el composite de $\text{ZrO}_2/\text{CaCO}_3$ (e, f) después de los ciclos de CaL para carbonataciones a presión absoluta de CO_2 de 1 bar (a, c, e) y de 3 bares (b, d, f).

Es importante también ver como el efecto de aumentar la presión de carbonatación a 3 bares, conlleva a un aumento en el tamaño de los granos inertes de MgO a lo largo de los ciclos, **figura 3.3.5d**. Esto no ocurre cuando la muestra de dolomita es carbonatada a 1 bar de presión, manteniéndose el tamaño de los granos inertes de MgO a lo largo de los ciclos. Esto indica que, independientemente del mecanismo de sinterización asociado a la transformación del CaCO_3/CaO [41], la sinterización también se produce en la dolomita a alta temperatura y alta presión. En cuanto al composite, la sinterización se previene agregando ZrO_2 a la caliza cuya dureza es mayor que el CaO y MgO, **figuras 3.3.5e-f**. Por lo tanto, el composite muestra una mayor porosidad que los carbonatos naturales y una menor segregación de los granos inertes que en la dolomita, lo que explicaría el mejor rendimiento del material bajo las condiciones de almacenamiento de energía bajo presión estudiadas en este capítulo de tesis.

Para indagar en la mejora de conversión del composite en ambas condiciones de presión y compararla con la dolomita, ya que ambos tienen granos inertes en su estructura, se realizó medidas FIB-SEM, **figura 3.3.6**, para observar mediante tomografía la distribución de los granos de CaO y ZrO_2 . Esta medida se realizó después de los ciclos, terminando en la etapa de calcinación, con carbonataciones a 1 bar y 3 bares de presión

absoluta de CO_2 . Curiosamente, observamos que los granos de ZrO_2 permanecen homogéneamente distribuidos en la estructura sólida en contraste con los granos de MgO en el caso de la dolomita, que se segregan del esqueleto de CaO , como se apreciaba en las imágenes SEM, *figura 3.3.5*. Esta distribución homogénea del ZrO_2 en el esqueleto de CaO impiden la agregación y sinterización de los granos de CaO y por ello su conversión a lo largo de los ciclos es mayor que la dolomita.

ZrO_2/CaO (1bar carbonation)



ZrO_2/CaO (3bar carbonation)

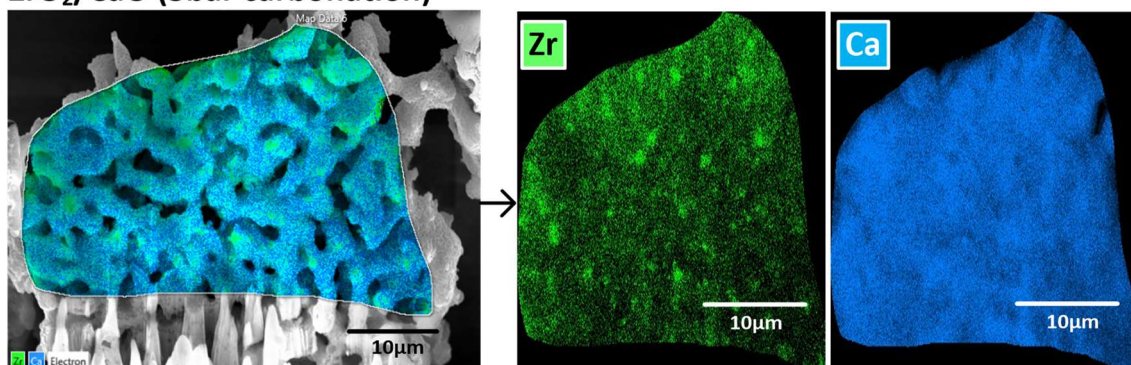


Figura 3.3.6. Tomografías FIB-SEM y barrido composicional para los elementos Zr y Ca del composite de $\text{ZrO}_2/\text{CaCO}_3$ después de los ciclos de CaL, finalizando en calcinación, a 1 y 3 bares de presión absoluta de CO_2 .

Para llevar a cabo estos experimentos, se calcinaron las muestras a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ y manteniendo fija la temperatura se incrementó la presión de CO_2 hasta 3 bares. Finalmente, se disminuyó inmediatamente la temperatura a $850\text{ }^\circ\text{C}$ para llevar a cabo la etapa de carbonatación a esa presión. Por tanto, la carbonatación se inició una vez que la presión se estableció en 3 bar. Una vez finalizada la etapa de carbonatación, la presión absoluta del reactor se redujo a una presión absoluta de 1 bar, seguidamente de un

aumento de temperatura hasta 1000 °C para una nueva etapa de calcinación. Un procedimiento alternativo seguido por otros autores [40] consistiría en aumentar la presión a 3 bar después de disminuir la temperatura a la que se calcina, 1000 °C, hasta la temperatura de carbonatación, 850 °C. El inconveniente de este método de operación es que la mayor parte de la carbonatación tendría lugar antes de alcanzar la presión de 3 bar, debido a la temperatura de equilibrio. Este procedimiento no se ajusta a las condiciones prácticas en la aplicación del CaL para almacenamiento de energía. Para que este estudio pueda tener una utilidad práctica, la carbonatación se debe realizar a alta presión.

Una vez analizada la distribución composicional del composite, se estudió cómo podría afectar el aumento de presión cuando se pasa de la etapa de calcinación a la de carbonatación. Para ver este efecto, se tomaron imágenes SEM del CaO de la caliza después de someterla a una sola calcinación, 1000 °C y 1 bar, *figura 3.3.7a* y después de someterla a una sola calcinación, pero aumentando seguidamente la presión a 3 bares al final de esta etapa antes de bajar la temperatura para proceder a la carbonatación, *figura 3.3.7b*.

Se observa que el aumento de presión en la etapa final de la calcinación aumenta la sinterización del CaO, siendo este efecto observado desde el primer ciclo cuando se hacen los experimentos a presión de 3 bares, *figura 3.3.2*, obteniéndose una menor conversión al final de la etapa de carbonatación desde el inicio de los ciclos. Como se mostró en estudios previos, la conversión del CaO en la caliza escala proporcionalmente a la superficie específica de CaO disponible para que se produzca la carbonatación ($X \propto S$) [7, 18]. Debido a que estos análisis se llevan a cabo con cantidades de muestras muy pequeñas, no se pudo realizar medidas de fisisorción para obtener un valor numérico de superficie específica del CaO. Por ello, se realizó una estimación de la superficie a través de un promedio de los diámetros, d , que se observaban y fueron medidas para múltiples micrografías SEM, *figura 3.3.7* [42]. Con este valor, se obtuvo la superficie específica a partir de la fórmula $S \sim 6/\rho d$, donde ρ es la densidad del CaO, $\rho_{\text{CaO}} = 3.37 \text{ g/cm}^3$ y d es el promedio de los diámetros. Con estos valores de los diámetros medios de los granos de CaO, $d(1 \text{ bar}) \approx 0.23 \text{ }\mu\text{m}$ y $d(3 \text{ bar}) \approx 0.45 \text{ }\mu\text{m}$, y los valores de conversión en el primer ciclo para el CaO de la caliza, $X_1(1 \text{ bar}) \approx 0.43$ y $X_1(3 \text{ bar}) \approx 0.25$, se observó que el valor del cociente $X_1(1 \text{ bar})/X_1(3 \text{ bar})$ es aproximadamente igual al cociente $d(3 \text{ bar})/d(1 \text{ bar})$, lo que nos indica que el mayor impedimento a que se lleve a cabo la carbonatación

y por tanto que empeore en conversión es debido al aumento de sinterización del CaO cuando se introduce los 3 bares de presión al final de la etapa de calcinación.

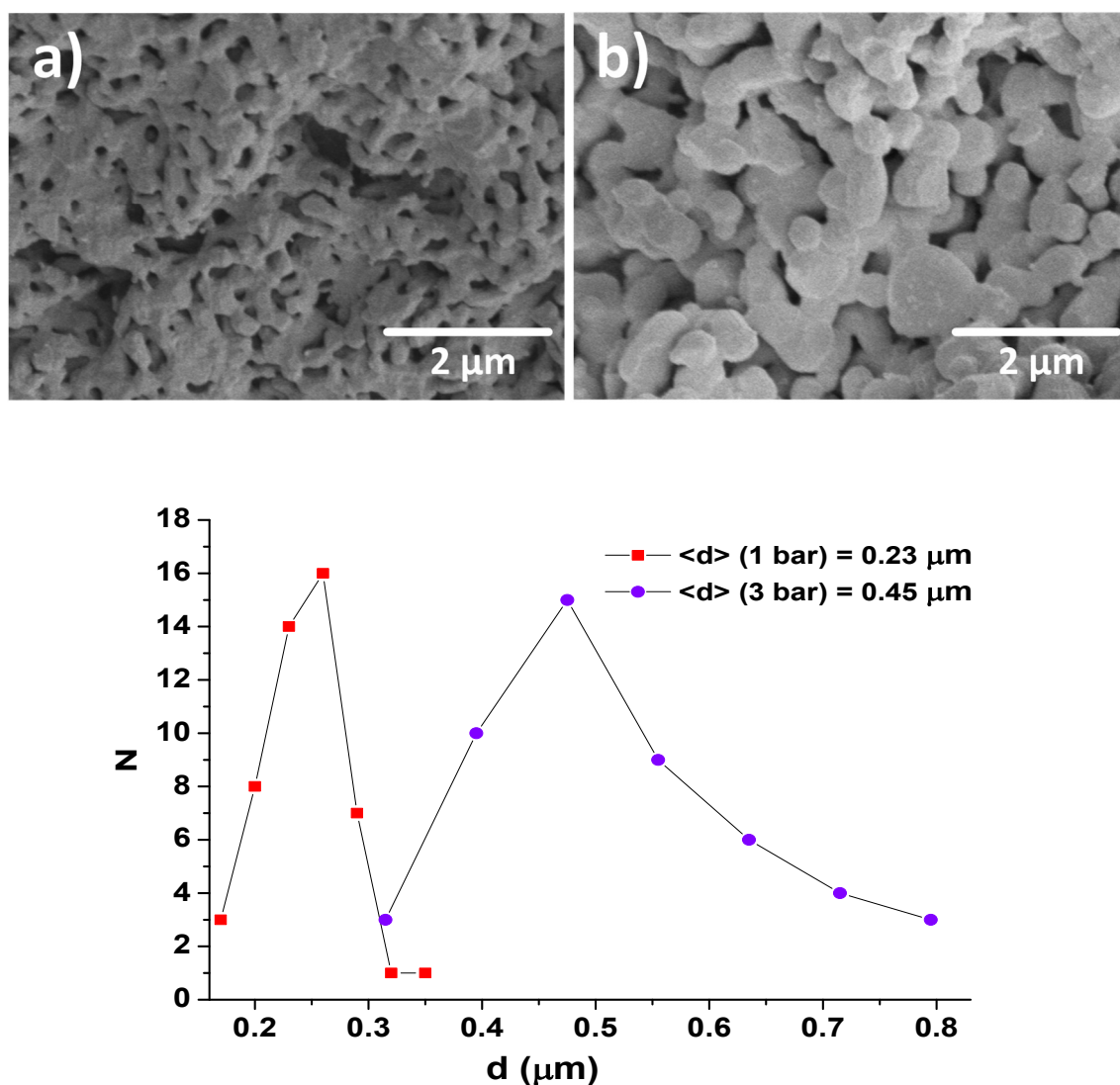


Figura 3.3.7. Arriba: micrografías SEM del CaO de la caliza después de una calcinación a 1000 °C bajo 1 bar de presión absoluta de CO₂ (a) y después de una calcinación a 1000 °C bajo 1 bar de presión absoluta de CO₂ terminando con un aumento de presión hasta 3 bares (b). Abajo: distribuciones de tamaño de grano del CaO medidas a partir de las imágenes SEM (c). La leyenda muestra los valores promedio del tamaño de grano para cada condición.

La **figura 3.3.8** muestra imágenes SEM de todas las muestras después de los ciclos de CaL, terminando en carbonatación. En estas imágenes, se observa como la capa de carbonato acumulada en la etapa de carbonatación se encuentra bastante sinterizada. Esto era previsible debido a que la temperatura de carbonatación utilizada en los ciclos, 850 °C, es superior a la temperatura de Tamman del CaCO_3 , aproximadamente 500 °C. Consecuentemente, la sinterización del CaCO_3 formado se ve bastante favorecida. Además, como se comentó anteriormente, este aumento de sinterización se ve favorecido cuando la carbonatación se lleva a cabo a mayor presión, 3 bares, debido a la mayor fuerza de compresión que se genera. Este comportamiento ha sido demostrado para otros materiales [43].

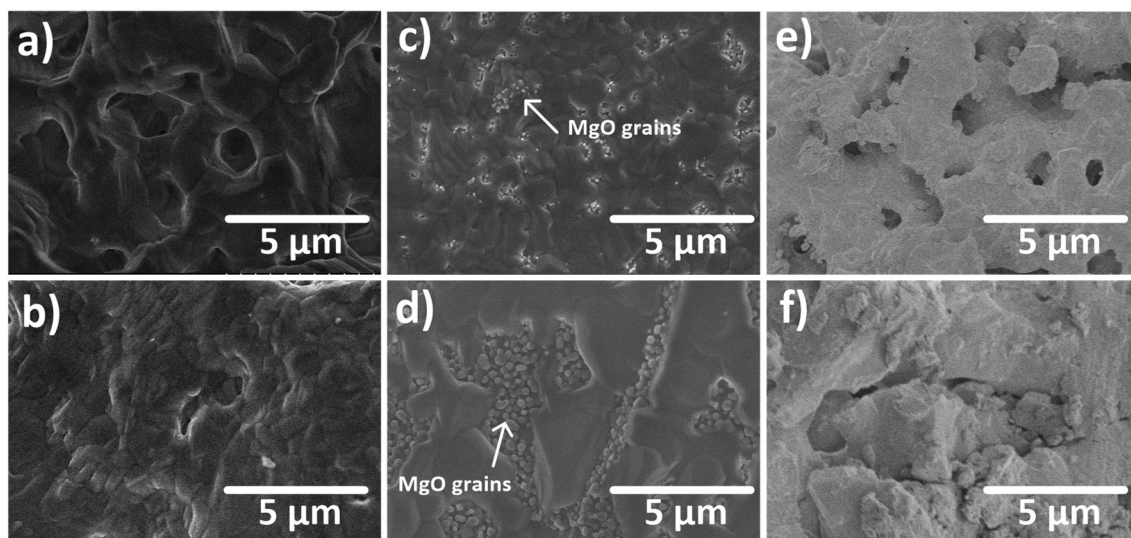


Figura 3.3.8. Micrografías SEM de las muestras después de los ciclos CaL, terminando en carbonatación, para la caliza (a, b), la dolomita (c, d) y el composite de $\text{ZrO}_2/\text{CaCO}_3$ (e, f). La carbonatación fue realizada bajo presión absoluta de 1 bar (a, c, e) y 3 bares (b, d, f).

Como ocurría en la calcinación, la segregación de los granos de MgO , **figura 3.3.8d**, impide en menor medida la sinterización en comparación con la homogénea distribución de los granos de ZrO_2 en el composite. Por tanto, el efecto del aumento de presión provoca una importante sinterización del CaCO_3 y aumento de la cristalinidad, llegando a impedir la etapa de calcinación en el caso de la caliza, **figura 3.3.4** ciclo noveno. En el caso de la dolomita y el composite, la presencia de granos inertes facilitaría la desorción de CO_2 y la descarbonatación [26]. Por consiguiente, se observa que la

calcinación se produce sin impedimento a lo largo de los ciclos de estos materiales, incluso cuando son sometidos a 3 bares de presión.

Por otra parte, la gran ventaja que se ha observado al utilizar el composite de $\text{ZrO}_2/\text{CaCO}_3$ para llevar a cabo estas condiciones de almacenamiento de energía, como se puede observar en el ciclo noveno de la *figura 3.3.4*, es que la fase lenta de la etapa de carbonatación se encuentra promovida a medida que transcurre el tiempo de residencia en esta etapa. Esta fase por tanto se encuentra favorecida por la presencia de impurezas de ZrO_2 distribuidas uniformemente en la estructura sólida de CaO [44, 45]. Esto da idea de que la conversión efectiva al final de la carbonatación podría alcanzar valores superiores para este material si el tiempo de residencia en el carbonatador se prolongara.

3.4 Influencia de las condiciones de CaL en el rendimiento de materiales naturales y sintéticos basados en calcio para el almacenamiento de energía.

Uno de los principales inconvenientes del proceso CaL es la desactivación progresiva del CaO regenerado a medida que aumenta el número de ciclos de calcinación/carbonatación, principalmente debido a la sinterización del CaO y el bloqueo de poros. La pérdida de actividad del CaO para llevar a cabo la carbonatación, ha sido ampliamente estudiada en los últimos años en el proceso de CaL para la captura de CO₂ [33, 46, 47], pero aún se encuentra poco documentada para almacenamiento de energía. Se han propuesto varios métodos para mejorar la actividad del CaO a lo largo de los ciclos como puede ser la hidratación de los materiales [48-50], la activación térmica [51-53], la molienda mecánica [27, 54, 55], y el uso de materiales sintéticos basados en Ca [50, 56-58]. Este último método de mejora con material inerte con alta temperatura de Tamman, se conoce como una buena alternativa para mitigar la desactivación de CaO [39, 59, 60].

Este trabajo se enfoca en el estudio de la actividad multicíclica de precursores naturales de CaO como son la caliza y la dolomita, y de dos composites, en condiciones de CaL para almacenamiento de energía. Los composites estudiados son Ca₃Al₂O₆/CaCO₃ y ZrO₂/CaCO₃, ambos son mezclas preparadas por molienda con molino de bolas, que es una técnica escalable para la producción de cantidades masivas de materiales según se requiera a escala comercial [61].

Para llevar a cabo este estudio, se realizaron experimentos para almacenamiento de energía, pero en diferentes condiciones. Por un lado, se llevó a cabo calcinaciones y carbonataciones en un ciclo cerrado de CO₂, CaL-CSP-CO₂, pero sin presión en el carbonatador, ya que se vio que el aumento de presión no tenía un efecto positivo en el comportamiento de las muestras [58], y por otro lado en condiciones de almacenamiento de energía, CaL-CSP-He.

Los estudios llevados a cabo bajo condiciones CaL-CSP-CO₂, **figura 3.4.1a**, se iniciaron con una etapa de calcinación (etapa I en la **figura 3.4.1a**) a 950 °C bajo atmósfera de CO₂ puro. Como se puede observar en la figura, la calcinación de la dolomita es completa desde el primer ciclo. La etapa de calcinación fue seguida por la etapa de carbonatación (etapa II en la **figura 3.4.1a**) a 850 °C bajo la misma atmósfera. Por otro lado, los ciclos bajo condiciones CaL-CSP-He comenzaron con una etapa de calcinación

(etapa I en la *figura 3.4.1b*) a 725 °C bajo atmósfera de He, y luego la etapa de carbonatación se llevó a cabo a la misma temperatura y atmósfera que en condiciones CaL-CSP-CO₂.

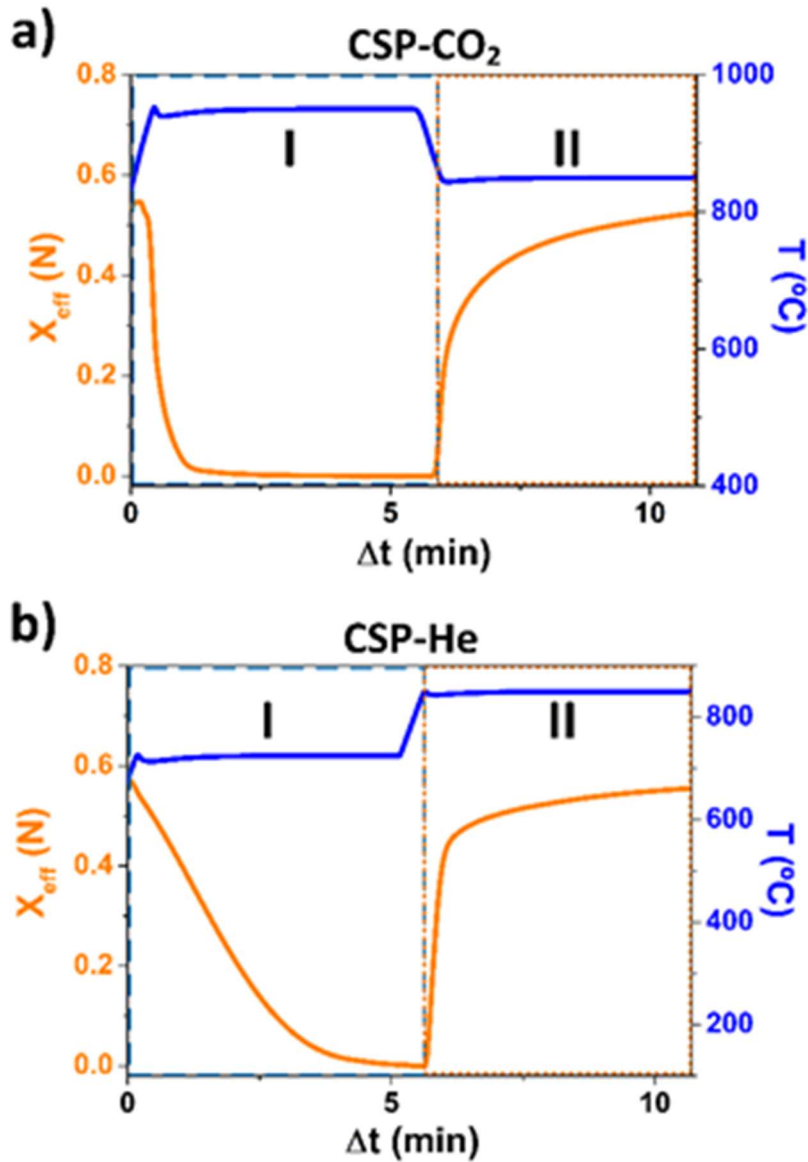


Figura 3.4.1. Evolución a lo largo del tiempo de la conversión efectiva del CaO ($X_{eff}(N)$) y la temperatura para la dolomita durante un ciclo de carbonatación/calcinación en condiciones de CaL-CSP-CO₂ (a) y CaL-CSP-He (b).

Una vez realizados los experimentos en ambas condiciones, tanto para los carbonatos naturales, caliza y dolomita, como para los diferentes composites obtenidos por molienda, se calcula su conversión efectiva a lo largo de los ciclos, *figura 3.4.2*. Una observación relevante es que, en todos los casos, las conversiones efectivas a lo largo de los ciclos son más altas para los estudios llevados a cabo en condiciones CaL-CSP-He. Esto está relacionado con las duras condiciones de calcinación utilizadas en CaL-CSP-CO₂, 950 °C en CO₂ puro. Las severas temperaturas provocan una mayor sinterización del CaO, observándose una pérdida de reactividad a medida que aumenta el número de ciclos, estando documentado en trabajos previos [24, 33, 47, 62].

En el caso de la caliza, *figura 3.4.2a*, la conversión efectiva decae drásticamente con el número de ciclo en ambas condiciones, llegando casi al mismo valor final. Aun así, este valor es algo más elevado cuando la caliza se somete a condiciones CaL-CSP-He, obteniéndose un valor de $X_{\text{eff}20}$ cuando transcurren 20 ciclos de 0.21 en comparación con el obtenido en condiciones de CaL-CSP-CO₂, $X_{\text{eff}20} = 0.18$. En el caso de los composites estudiados, Ca₃Al₂O₆/CaCO₃ y ZrO₂/CaCO₃, existe una mayor diferencia en cuanto a conversión al final de los ciclos cuando son sometidos a las diferentes condiciones de operación, *figura 3.4.2b-c*. Los valores de conversión decaen mucho más rápido cuando los composites son calcinados en una atmósfera pura de CO₂, CaL-CSP-CO₂, que cuando son calcinados en una atmósfera de He, CaL-CSP-He.

El efecto adverso del uso de CO₂ puro para realizar las calcinaciones puede observarse desde el primer ciclo para ambos composites. En el caso del composite Ca₃Al₂O₆/CaCO₃, la desactivación del CaO es bastante elevada en estas condiciones, alcanzando un valor en el vigésimo ciclo, $X_{\text{eff}20}$, de tan solo 0.18. Este valor es el mismo que se obtuvo para la caliza cuando fue sometida a las mismas condiciones, por lo que estas duras condiciones de calcinación hacen que el composite no sea óptimo para poder realizar el almacenamiento de energía en ciclo cerrado de CO₂. El valor obtenido para el composite ZrO₂/CaCO₃, es más elevado al final de los ciclos obteniéndose por tanto una mejora para esta integración en comparación con la caliza natural. En condiciones CaL-CSP-He, los valores de conversión efectiva obtenidos en los composites fueron más elevados y prometedores, siendo 0,41 para el caso del composite Ca₃Al₂O₆/CaCO₃ y 0,46 para el composite de ZrO₂/CaCO₃.

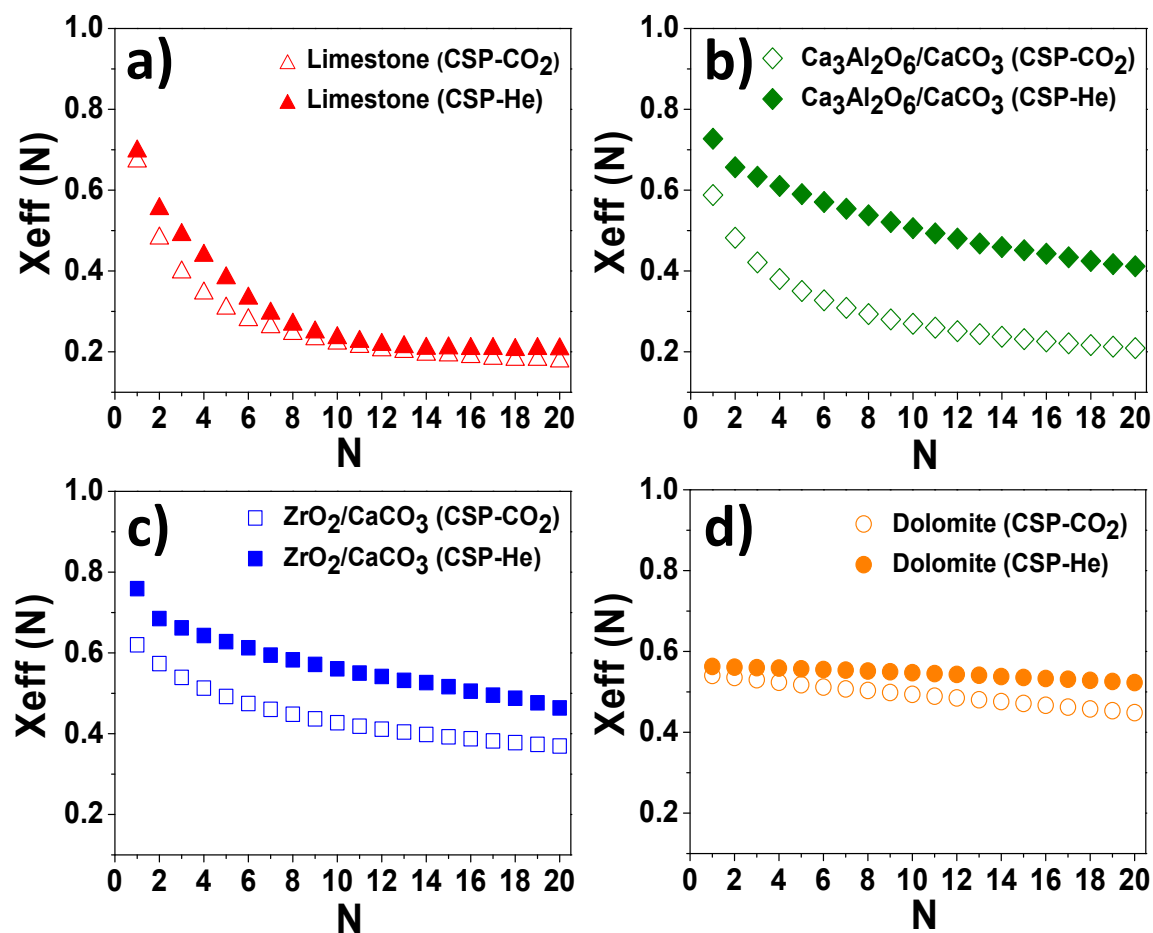


Figura 3.4.2. Datos de conversión efectiva a lo largo de los ciclos medidos para la caliza (a), $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6/\text{CaCO}_3$ (b), $\text{ZrO}_2/\text{CaCO}_3$ (c) y la dolomita (d) realizados en condiciones CaL-CSP-He (símbolos rellenos) y CaL-CSP-CO₂ (símbolos vacíos).

La baja conversión, igual a la caliza, que se ha obtenido para el composite $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6/\text{CaCO}_3$ resulta bastante llamativo, ya que se esperaba que al insertar en la estructura de CaO material inerte, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, mejoraría la conversión al final de los ciclos con respecto a la caliza en las mismas condiciones. Este comportamiento estaría relacionado con la baja temperatura de Tamman que presenta el $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, aproximadamente 771 °C. Esta temperatura está muy por debajo de la temperatura que se usa para llevar a cabo las calcinaciones en CO₂, 950 °C. Cuando la temperatura excede de la temperatura de Tamman del compuesto, se promueve la difusión de los átomos en la red cristalina, por lo que la sinterización se ve bastante favorecida. Aunque bajo estas condiciones de calcinación no se han obtenido beneficios con respecto a la caliza, la adición de $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ sí provoca una gran mejora en conversión efectiva cuando el composite es sometido a condiciones CaL-CSP-He. Por la misma razón, esto es debido a

que la temperatura de Tammann del $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ se encuentra por encima de la temperatura utilizada para realizar las calcinaciones en condiciones de almacenamiento de energía con He. Además, también podría esperarse una contribución a la sinterización del $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ durante la carbonatación, debido a que ambos procesos se llevan a cabo a una temperatura de 850 °C.

Con respecto al comportamiento del composite $\text{ZrO}_2/\text{CaCO}_3$, *figura 3.4.2c*, la temperatura de Tamman del ZrO_2 , aproximadamente 1218 °C, es bastante superior a la temperatura de calcinación y, por tanto, los granos inertes de ZrO_2 ayudarían a mitigar la sinterización del CaO regenerado durante la calcinación. Por esta razón, los valores obtenidos de conversión efectiva en ambas condiciones, CaL-CSP- CO_2 y CaL-CSP-He, son similares. Los valores obtenidos de conversión efectiva al final de los ciclos, $X_{\text{eff}20}$, fueron 0,37 y 0,47 en condiciones CaL-CSP- CO_2 y CaL-CSP-He, respectivamente.

En cuanto a los valores obtenidos en el caso de la dolomita, *figura 3.4.2d*, la conversión efectiva al final de los ciclos en ambas condiciones, CaL-CSP-He y CaL-CSP- CO_2 , son similares, obteniéndose un valor de conversión de 0.52 y 0.45, respectivamente. Este comportamiento, como se ha explicado en el caso de los composites, también estaría relacionado con la temperatura de Tamman. En este caso, la elevada temperatura de Tamman del MgO, aproximadamente 1276 °C, se encuentra bastante alejada de la temperatura de calcinación y carbonatación de ambas condiciones de operación. En estudios previos, se ha demostrado que los granos inertes de MgO mitigan la sinterización durante los ciclos de calcinación/carbonatación en condiciones CaL-CSP-He y en condiciones de CaL para captura de CO_2 [20, 28].

Con el fin de investigar si las reacciones químicas o cambios estructurales en los compuestos podrían tener lugar durante los ciclos de calcinación/carbonatación, se obtuvieron difractogramas de rayos X para las muestras $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6/\text{CaCO}_3$ y $\text{ZrO}_2/\text{CaCO}_3$ después de ser sometidos a 20 ciclos, terminando en el ciclo de carbonatación en ambas condiciones, *figura 3.4.3*.

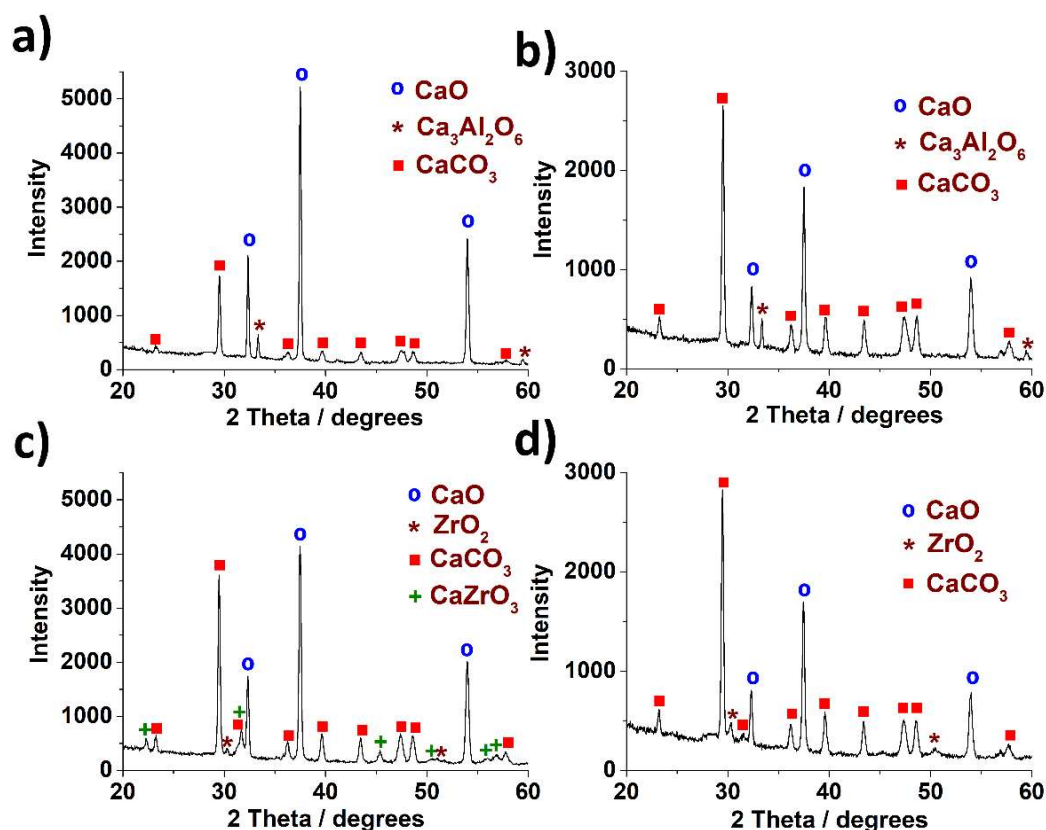


Figura 3.4.3. Patrones de difracción de rayos X de ambos composites, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6/\text{CaCO}_3$ (a, b) y $\text{ZrO}_2/\text{CaCO}_3$ (c, d), registrados después de 20 ciclos de calcinación/carbonatación en condiciones de CaL-CSP- CO_2 (a, c) y CaL-CSP-He (b, d), terminando ambos en carbonatación.

Si se observa la intensidad de los picos de difracción de los diferentes composites, existe un aumento de cristalinidad cuando las muestras son cicladas en condiciones CaL-CSP- CO_2 en comparación con la cristalinidad que presentan cuando se someten a condiciones CaL-CSP-He. Este aumento, se produce debido a la alta temperatura de calcinación a las que son sometidas las muestras en condiciones CaL-CSP- CO_2 , lo que conlleva a una mayor sinterización y a un aumento de cristalinidad del material [24]. En el caso del composite $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6/\text{CaCO}_3$, **figura 3.4.3a-b**, la fase cristalina del $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ se conserva a lo largo de los ciclos en ambas condiciones de almacenamiento de energía, indicando por tanto que el aluminato no reacciona a lo largo de los ciclos para formar otros compuestos. Aunque no se formen otros compuestos a lo largo de los ciclos en las diferentes condiciones, los picos de difracción del $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ se vuelven más intensos y estrechos cuando el material se calienta en condiciones más severas, CaL-CSP- CO_2 .

En cuanto al composite $\text{ZrO}_2/\text{CaCO}_3$, *figura 3.4.3c-d*, destaca la formación del CaZrO_3 ortorrómbico en condiciones de CaL-CSP- CO_2 , *figura 3.4.3c*. Esto ocurre debido a que cierta cantidad de ZrO_2 reacciona con el CaO mediante una relación estequiométrica 1:1 para formar el CaZrO_3 [63], retirando por tanto el calcio activo para que se lleve a cabo la etapa de carbonatación. Por tanto, la conversión a lo largo de los ciclos de este composite es menor bajo estas condiciones. Sin embargo, cuando el composite es sometido a condiciones CaL-CSP-He, ZrO_2 no reacciona con el CaO a lo largo de los ciclos, no identificándose por tanto los picos correspondientes al CaZrO_3 en el patrón de DRX, *figura 3.4.3d*. Se han obtenido resultados similares por otros autores utilizando el proceso de CaL para captura de CO_2 , en las que fueron empleadas altas temperaturas de calcinación [64, 65].

Para conocer si los aluminatos y zirconatos formados se obtenían desde la primera calcinación, se obtuvieron los patrones de DRX de ambos composites después de un solo ciclado de calcinación/carbonatación en condiciones de CaL-CSP- CO_2 (a, c) y CaL-CSP-He (b, d), *figura 3.4.4*. La intensidad de los difractogramas se representa a escala logarítmica para resaltar los picos de baja intensidad.

En el caso del composite $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaCO}_3$, se observan picos de difracción correspondientes al $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, al CaO sin reaccionar y al CaCO_3 para ambas condiciones de operación, *figura 3.4.4a-b*. Por otro lado, para el composite $\text{ZrO}_2/\text{CaCO}_3$, el CaZrO_3 se forma desde el primer ciclo en condiciones CaL-CSP- CO_2 , *figura 3.4.4c*, favorecido por la alta temperatura de calcinación empleada, mientras que dicho zirconato no se obtiene después de un ciclo en condiciones CaL-CSP-He, *figura 3.4.4d*.

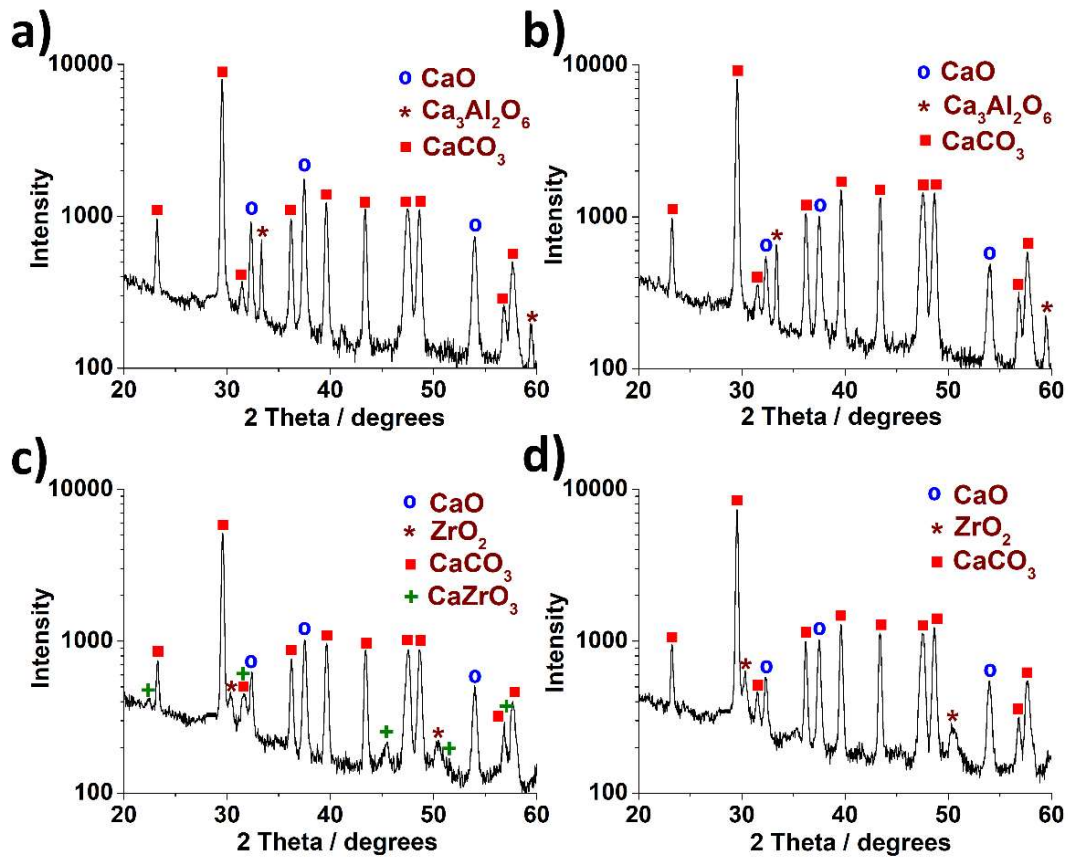


Figura 3.4.4. Patrones de difracción de rayos X de ambos composites, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6/\text{CaCO}_3$ (a, b) y $\text{ZrO}_2/\text{CaCO}_3$ (c, d), registrados después del primer ciclo de calcinación/carbonatación en condiciones CaL-CSP- CO_2 (a, c) y CaL-CSP-He (b, d), terminando ambos en carbonatación.

Para obtener una mejor visión y comparativa de las cuatro muestras estudiadas, se han representado por separado los datos de conversión efectiva a lo largo de los ciclos para cada condición de operación, **figura 3.4.5**. Como se comentó anteriormente, la conversión efectiva al final de los ciclos del composite $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6/\text{CaCO}_3$ es muy similar a la caliza en condiciones CaL-CSP- CO_2 , **figura 3.4.5a**. En cuanto al composite $\text{ZrO}_2/\text{CaCO}_3$, el valor obtenido de conversión efectiva al final de los ciclos es un 16% mayor al otro composite y también es superior a la caliza. Esto nos lleva a que la formación del CaZrO_3 no influye negativamente a pesar de que se retire calcio del medio debido a la reacción parcial que se produce entre el ZrO_2 y el CaO durante la calcinación. La dolomita adquiere el mayor rendimiento de todas las muestras estudiadas, exhibiendo valores casi constantes de X_{eff} a medida que avanza el número de ciclos, con una diferencia de 0.09 en valores de conversión entre el primer, $X_{\text{eff}1} = 0,54$, y último ciclo, $X_{\text{eff}20} = 0,45$.

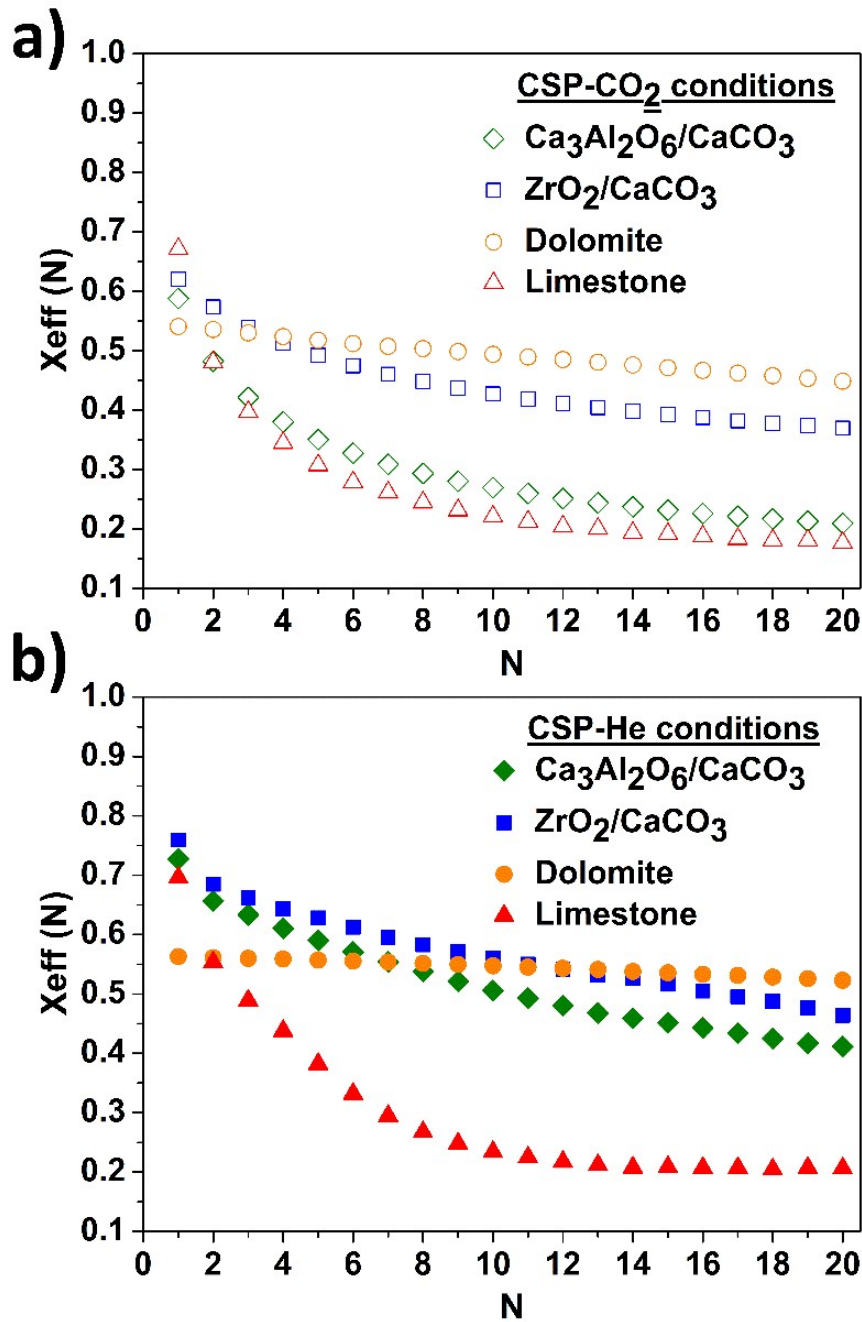


Figura 3.4.5. Datos de conversión efectiva a lo largo de los ciclos para la caliza, la dolomita y los composites, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6/\text{CaCO}_3$ y $\text{ZrO}_2/\text{CaCO}_3$, llevados a cabo en condiciones CaL-CSP- CO_2 (a) y CaL-CSP-He (b).

En la *figura 3.4.5b*, se observa un rendimiento a lo largo de los ciclos bastante mejorado para el composite $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6/\text{CaCO}_3$ cuando se somete a condiciones CaL-CSP-He. Como se indicó anteriormente, la temperatura más baja empleada para la calcinación

en estas condiciones de almacenamiento de energía, mitigan la sinterización. El valor al final de los ciclos en dichas condiciones de operación para este composite es próximo al valor obtenido para el composite $\text{ZrO}_2/\text{CaCO}_3$. Por otro lado, la dolomita presenta un valor de conversión efectiva alto durante todos los ciclos y en comparación con los otros materiales estudiados, de hecho, desde el ciclo 15 el valor permanece constante en estas condiciones.

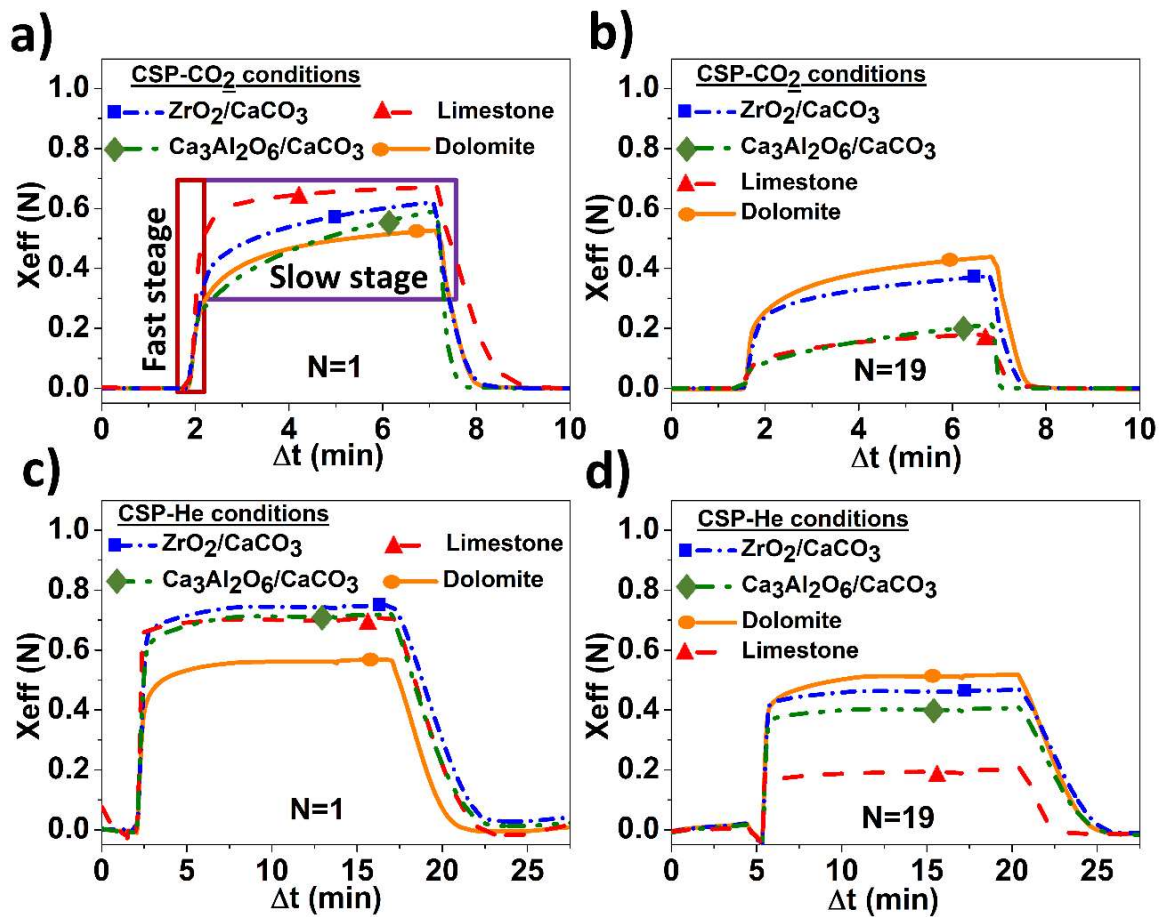


Figura 3.4.6. Evolución de la conversión efectiva a lo largo del tiempo para los ciclos 1° y 19° en condiciones de CaL-CSP-CO₂ (a) y CaL-CSP-He (b).

La evolución que presentan las etapas de calcinación y carbonatación en cada muestra durante los ciclos 1° y 19° se muestran en la *figura 3.4.6*. En esta figura, se observa claramente cómo la cinética de carbonatación en ambas fases se ve fuertemente afectada por el tipo de condiciones utilizadas. La *figura 3.4.6a*, muestra como bajo condiciones CaL-CSP-CO₂, la fase de reacción rápida de la carbonatación se encuentra

obstaculizada desde el primer ciclo para el CaO derivado de la dolomita y los composites, mientras que tal efecto no es tan pronunciado para la caliza. Es curioso destacar, como la conversión efectiva de la caliza en el primer ciclo es más elevada que la del resto de los materiales. Sin embargo, la desactivación del CaO derivado de la caliza es más pronunciada con el transcurso de los ciclos y similar a la desactivación del composite $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6/\text{CaCO}_3$, *figura 3.4.5a*. Esto sugiere que los granos de CaO sufren una mayor sinterización durante los ciclos en condiciones CaL-CSP- CO_2 , que no se puede mitigar en el caso del composite $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6/\text{CaCO}_3$ debido a la baja temperatura de Tamman que presenta el $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. De manera opuesta, la contribución relativa de la fase rápida en la carbonatación, que está directamente relacionada con el área superficial de CaO disponible [24, 34], es alta en el caso de la dolomita y el composite $\text{ZrO}_2/\text{CaCO}_3$ incluso después de 19 ciclos, *figura 3.4.6b*. Esto es debido a que la presencia de granos inertes de ZrO_2 y CaZrO_3 en el caso del composite y de MgO en la dolomita, mitigan la sinterización del CaO. Por otro lado, existe una contribución importante de la fase difusiva que se mantiene a lo largo de los ciclos. Esta contribución de la fase lenta, es consistente con la presencia de impurezas en forma de granos inertes que favorecen la difusión en estado sólido [23, 66].

En cuanto a la evolución que presenta las fases en la etapa de carbonatación cuando los materiales son sometidos a condiciones CaL-CSP-He, *figura 3.4.6c-d*, se observa una casi inexistente, pero no despreciable, contribución de la fase difusiva a lo largo de los ciclos en la dolomita y los composites. Como se demostró en un estudio reciente [67], en condiciones de CaL-CSP-He, la principal contribución a la absorción del CO_2 tiene lugar en la fase rápida de la carbonatación. Aunque la dolomita muestra una conversión efectiva menor en el primer ciclo en comparación con el resto de materiales, su conversión efectiva permanece casi constante a lo largo de los ciclos debido principalmente a la alta y estable contribución de la fase rápida a la carbonatación. Por lo tanto, la fase rápida en la carbonatación es muy parecida para el primer y último ciclo. La contribución de la fase difusiva es menor, pero también permaneció estable a lo largo de los ciclos.

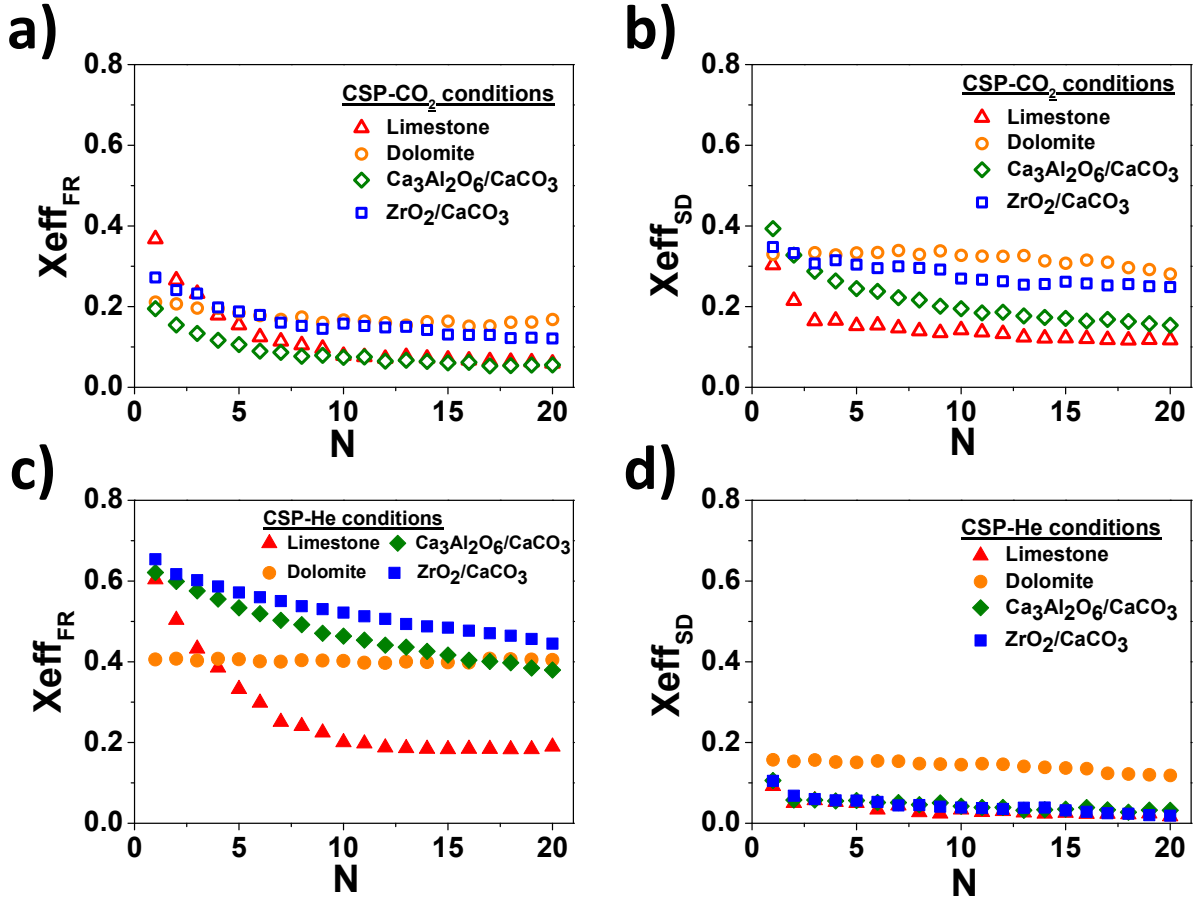


Figura 3.4.7. Conversión efectiva de la fase rápida ($X_{eff,FR}$) (a, c) y de la fase difusiva ($X_{eff,SD}$) (b, d) para cada material estudiado frente al número de ciclos en condiciones de CaL-CSP- CO_2 (a, b) y CaL-CSP-He (c, d).

Las contribuciones relativas de las fase rápida y lenta de la etapa de carbonatación se obtuvieron calculando la conversión efectiva para cada fase en cada ciclo. Los datos de conversión para ambas fases en condiciones CSP- CO_2 se muestran en las **figuras 3.4.8a** y **3.4.8b**.

La conversión efectiva en la fase rápida ($X_{eff,FR}$) de carbonatación es muy pequeña para la caliza y el composite $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6/\text{CaCO}_3$ desde el 5º ciclo, mientras que para la dolomita y el composite $\text{ZrO}_2/\text{CaCO}_3$, los valores se mantienen relativamente estables a largo de los ciclos en un valor de ~ 0.2 . Se observan diferencias más altas en los valores de conversión efectiva en la fase lenta, $X_{eff,SD}$, para los cuatro materiales estudiados. Se observan valores sustancialmente más altos y estables de conversión efectiva para el composite de $\text{ZrO}_2/\text{CaCO}_3$ y la dolomita. Por lo tanto, los altos valores de X_{eff} obtenidos para estos materiales en condiciones CSP- CO_2 , **Figura 3.4.8a**, se pueden explicar a partir

de la evidente contribución de la fase difusiva en estado sólido en la etapa de carbonatación.

Las *figuras 3.4.8c-d* muestran los datos obtenidos de conversión efectiva para las fases rápida y lenta en condiciones CSP-He. Se observa que la principal contribución a la X_{eff} ocurre en la fase rápida. La contribución de esta fase en la carbonatación presenta un decaimiento rápido para el CaO derivado de la caliza debido a la sinterización, mientras que los valores de X_{effFR} para los composites $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6/\text{CaCO}_3$ y $\text{ZrO}_2/\text{CaCO}_3$ permanecen bastante altos incluso después de 20 ciclos. En cuanto a la dolomita, sus valores de X_{effFR} son inferiores a los de los materiales compuestos, pero se mantienen constantes a lo largo de los ciclos de calcinación/carbonatación. Curiosamente, la dolomita presenta una contribución importante de X_{effSD} en estas condiciones, siendo la fase difusiva insignificante para el resto de los materiales. Por lo tanto, la conversión efectiva relativamente más alta a lo largo de los ciclos de la dolomita en comparación con los otros materiales, podría explicarse a partir de los valores constantes y altos de X_{effFR} junto con la contribución no despreciable de la fase difusiva. Los resultados de estos análisis pueden ser relevantes en la práctica para elegir condiciones de operación óptimas, como el tiempo de residencia de los sólidos en el carbonatador, lo que puede afectar de manera relevante la eficiencia general de la planta [68].

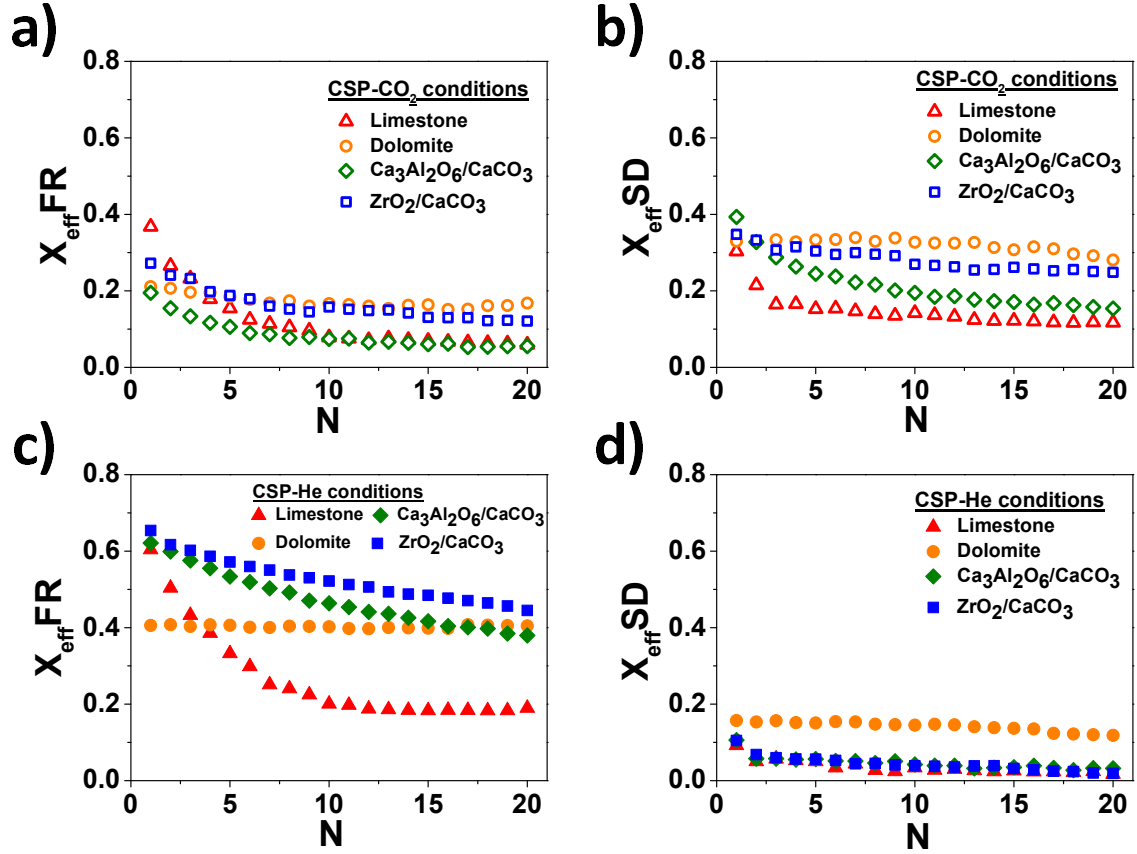


Figura 3.4.8. Conversión efectiva a lo largo de los ciclos de la fase rápida (X_{eff}^{FR}) (a, c) y fase difusiva (X_{eff}^{SD}) (b, d) en ambas condiciones, CSP -CO₂ (a, b) y CSP-He (c, d).

La **figura 3.4.9** muestra la morfología superficial de las partículas de caliza (a, b), composites Ca₃Al₂O₆/CaCO₃ (c, d) y ZrO₂/CaCO₃ (e, f) y dolomita (g, h), después de 20 ciclos en ambas condiciones de operación, CaL-CSP-He y CaL-CSP-CO₂. En general, los materiales ciclados en condiciones de CaL-CSP-He, **figuras 3.4.9a-c-e-g**, muestran tamaños de poro más pequeños que los CaO ciclados en condiciones de CaL-CSP-CO₂, **figuras 3.4.9b-d-f-h**, lo que demuestra nuevamente el efecto adverso cuando se trabaja en condiciones severas de calcinación.

Se ha demostrado recientemente que el bloqueo de poros es el principal mecanismo limitante en la etapa de carbonatación en las condiciones CaL-CSP-He [67]. Por lo tanto, las condiciones de calcinación empleadas, 725 °C en He, dan lugar a un esqueleto de CaO altamente poroso con alta área superficial para que se lleve a cabo la carbonatación, mientras que las condiciones de carbonatación empleadas, temperatura y

concentración de CO_2 alta, conducen rápidamente a la aparición de una capa gruesa de CaCO_3 que obstaculizaría el acceso del CO_2 al interior de las partículas [67]. Además, este fenómeno se acentuaría para las partículas grandes, $> 160 \mu\text{m}$, utilizadas en este estudio. Las partículas de CaO derivadas de la caliza, *figura 3.4.9a*, y del composite $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6/\text{CaCO}_3$, *figura 3.4.9c*, presentan un esqueleto de CaO altamente poroso retenido debajo de una capa parcheada de CaCO_3 que se conserva después de la calcinación [57, 67, 69]. La capa de CaCO_3 formada bloquearía el acceso del CO_2 al esqueleto poroso del CaO que se encuentra debajo de esta capa y, por tanto, la reacción de carbonatación estaría limitada a la superficie externa de las partículas.

El bloqueo de poros explicaría la forma que presentan las curvas de carbonatación de la caliza y el composite $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6/\text{CaCO}_3$, en las que la fase rápida es la dominante en la etapa de carbonatación. La capa de CaO es menos evidente para el composite $\text{ZrO}_2/\text{CaCO}_3$ debido a la alta temperatura de Tamman que presenta el ZrO_2 , que evitaría la agregación de los cristales de CaO nacientes y su posterior sinterización en la superficie de las partículas durante la calcinación a 950°C , y por lo tanto la obstrucción de los poros, *figura 3.4.9e*. Por otro lado, se considera que las partículas de dolomita están compuestas de granos de CaO pequeños cubiertos por granos de MgO más pequeños, *figura 3.4.9g*, que también evitarían la sinterización de CaO y mejorarían la difusión en estado sólido como se observa en las *figuras 3.4.8b-d*.

La microestructura de las muestras analizadas en condiciones de CaL-CSP-CO_2 es menos heterogénea que la de las muestras analizadas en condiciones de CaL-CSP-He , ya que no se observa la capa externa de CaO altamente sinterizada. La caliza y el composite $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6/\text{CaCO}_3$ exhiben una microestructura bastante sinterizada con poros de aproximadamente $1 \mu\text{m}$ de diámetro, que serían responsables de la marcada caída en valores de X_{eff} para estas dos muestras. Por otro lado, la sinterización del composite $\text{ZrO}_2/\text{CaCO}_3$ y la dolomita es pequeña en comparación con la caliza y el composite $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6/\text{CaCO}_3$. La microestructura porosa observada después de la calcinación bajo CO_2 puro favorecería el acceso del CO_2 al interior de las partículas para la carbonatación. Por lo tanto, el bloqueo de poros no sería un mecanismo limitante en la carbonatación en condiciones de CaL-CSP-CO_2 , en las que el mecanismo limitante principal sería solo la sinterización del CaO .

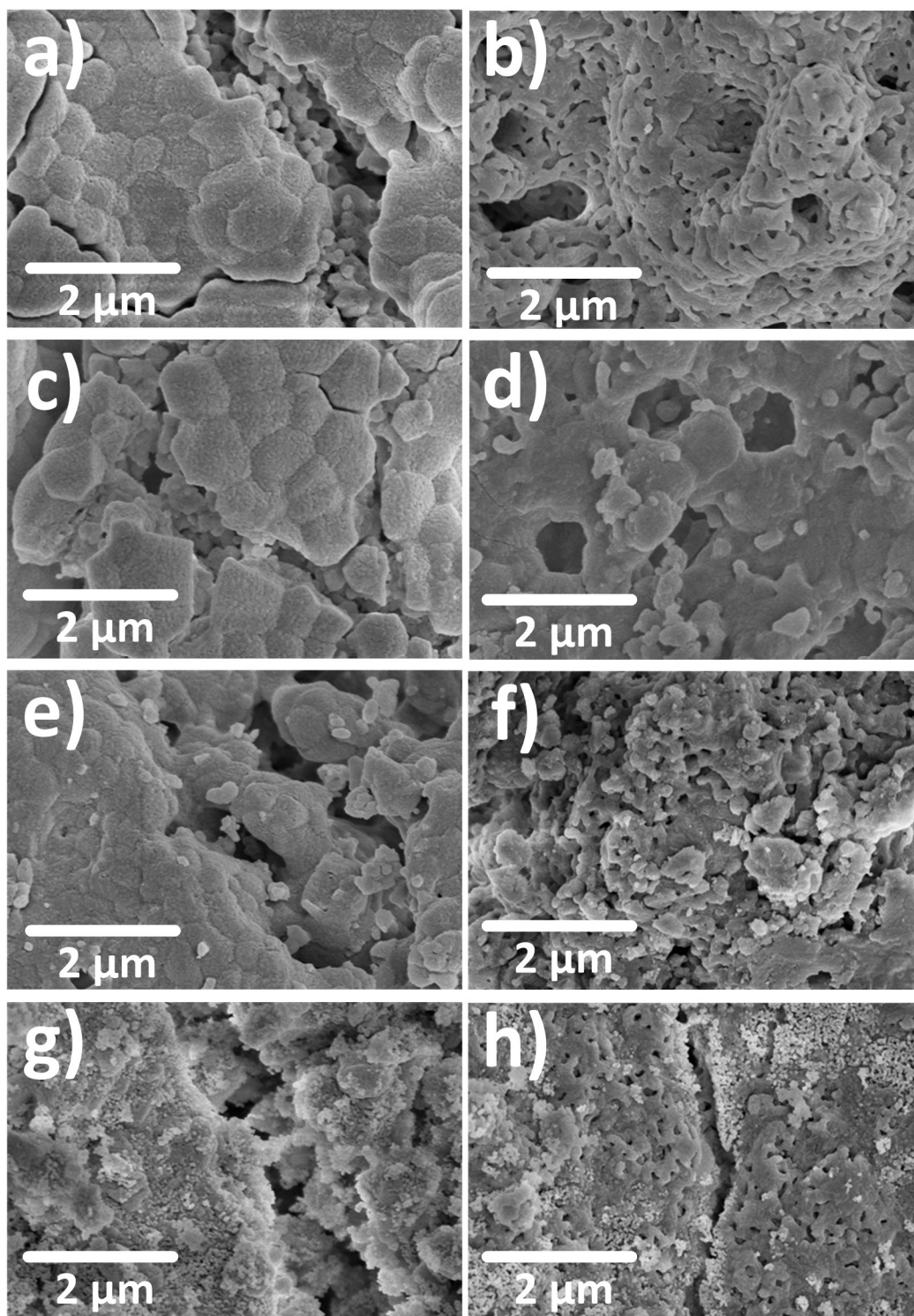


Figura 3.4.9. Micrografías SEM de las muestras después de 20 ciclos, terminando en calcinación, para la caliza (a, b), los composites $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6/\text{CaCO}_3$ (c, d) y $\text{ZrO}_2/\text{CaCO}_3$ (e, f), y la dolomita (g, h). La columna de la izquierda corresponde a las muestras llevadas a cabo en condiciones de CaL-CSP-He (a, c, e, g) y la de la derecha corresponden a las muestras obtenidas en condiciones de CaL-CSP- CO_2 (b, d, f, h).

3.5. REFERENCIAS

1. Robertson, E.C., *Thermal Properties of Rocks*. 1988: United States Department of the Interior. Geological Survey.
2. Schön, S.J., *Chapter 9 - Thermal Properties*. Vol. 8. 2011, Handbook of Petroleum Exploration and Production: Elsevier.
3. H. Borgwardt, R., *Sintering of nascent calcium oxide*. Chemical Engineering Science, 1989. **44**(1): p. 53-60.
4. Wang, J., et al., *A study on the activity of CaO-based sorbents for capturing CO₂ in clean energy processes*. Applied Energy, 2010. **87**(4): p. 1453-1458.
5. Chacartegui, R., et al., *Thermochemical energy storage of concentrated solar power by integration of the calcium looping process and a CO₂ power cycle*. Applied Energy, 2016. **173**: p. 589-605.
6. Ortiz, C., et al., *Process integration of Calcium-Looping thermochemical energy storage system in concentrating solar power plants*. Energy, 2018. **155**: p. 535-551.
7. Grasa, G.S. and J.C. Abanades, *CO₂ capture capacity of CaO in long series of carbonation/calcination cycles*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006. **45**(26): p. 8846-8851.
8. Carrillo, A.J., et al., *Improving the Thermochemical Energy Storage performance of the Mn₂O₃/Mn₃O₄ redox couple by the incorporation of Iron*. Chemsuschem, 2015. **8**(11): p. 1947-1954.
9. Rhodes, N.R., et al., *Solar Thermochemical Energy Storage through carbonation cycles of SrCO₃/SrO supported on SrZrO₃*. Chemsuschem, 2015. **8**(22): p. 3793-3798.
10. Cussler, E.L., *Diffusion: Mass transfer in fluid systems* Cambridge University Press.
11. Berger, E.E., *Effect of steam on the decomposition of limestone*. Industrial and Engineering Chemistry, 1927. **19**.
12. Rossi, R.A., *Process and system for producing commercial quality carbon dioxide from fine particle limestone*. 2009, Patent: North Bergen, NJ (US).
13. Yin, J., et al., *Modeling of CaCO₃ decomposition under CO₂/H₂O atmosphere in calcium looping processes*. Fuel Processing Technology, 2014. **125**: p. 125-138.
14. Christen, G. and M. Lefort, *Process for the separation of gas mixtures*. 1971.
15. Díez, B., et al., *Helium recovery by membrane gas separation using Poly(o-acyloxyamide)s*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014. **53**(32): p. 12809-12818.
16. Avila-Marin, A.L., *Volumetric receivers in Solar Thermal Power Plants with Central Receiver System technology: A review*. Solar Energy, 2011. **85**(5): p. 891-910.
17. Perejón, A., et al., *The Calcium-Looping technology for CO₂ capture: On the important roles of energy integration and sorbent behavior*. Applied Energy, 2016. **162**: p. 787-807.
18. Valverde, J.M., *A model on the CaO multicyclic conversion in the Ca-looping process*. Chemical Engineering Journal, 2013. **228**: p. 1195-1206.
19. Valverde, J.M., et al., *CO₂ multicyclic capture of pretreated/doped CaO in the Ca-looping process. Theory and experiments*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013. **15**(28): p. 11775-11793.
20. Valverde, J.M., P.E. Sanchez-Jimenez, and L.A. Perez-Maqueda, *Ca-looping for postcombustion CO₂ capture: A comparative analysis on the performances of dolomite and limestone*. Applied Energy, 2015. **138**: p. 202-215.
21. Arias, B., et al., *Demonstration of steady state CO₂ capture in a 1.7 MWth calcium looping pilot*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2013. **18**: p. 237-245.
22. Stroehle, J., et al., *Carbonate looping experiments in a 1 MWth pilot plant and model validation*. Fuel, 2014. **127**: p. 13-22.
23. Perejon, A., et al., *On the relevant role of solids residence time on their CO₂ capture performance in the Calcium Looping technology*. Energy, 2016. **113**: p. 160-171.

24. Valverde, J.M., P.E. Sanchez-Jimenez, and L.A. Perez-Maqueda, *Limestone calcination nearby equilibrium: Kinetics, CaO crystal structure, sintering and reactivity*. Journal of Physical Chemistry C, 2015. **119**(4): p. 1623-1641.
25. Valverde, J.M., et al., *Thermal decomposition of dolomite under CO₂: insights from TGA and in situ XRD analysis*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015. **17**(44): p. 30162-30176.
26. de la Calle Martos, A., et al., *Effect of dolomite decomposition under CO₂ on its multicycle CO₂ capture behaviour under calcium looping conditions*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016. **18**(24): p. 16325-16336.
27. Sanchez-Jimenez, P.E., et al., *Influence of ball milling on CaO crystal growth during limestone and dolomite calcination: Effect on CO₂ capture at calcium looping conditions*. Crystal Growth & Design, 2016. **16**(12): p. 7025-7036.
28. Sarrion, B., et al., *On the multicycle activity of natural limestone/dolomite for Thermochemical Energy Storage of Concentrated Solar Power*. Energy Technology, 2016. **4**(8): p. 1013-1019.
29. Ortiz, C., et al., *A new model of the carbonator reactor in the calcium looping technology for post-combustion CO₂ capture*. Fuel, 2015. **160**: p. 328-338.
30. Bhatia, S.K. and D.D. Perlmutter, *Effect of the product layer on the kinetics of the CO₂-lime reaction* Aiche Journal, 1983. **29**(1): p. 79-86.
31. Abanades, J.C. and D. Alvarez, *Conversion limits in the reaction of CO₂ with lime*. Energy & Fuels, 2003. **17**(2): p. 308-315.
32. Manovic, V., et al., *Influence of calcination conditions on carrying capacity of CaO-based sorbent in CO₂ looping cycles*. Fuel, 2009. **88**(10): p. 1893-1900.
33. Blamey, J., et al., *The calcium looping cycle for large-scale CO₂ capture*. Progress in Energy and Combustion Science, 2010. **36**(2): p. 260-279.
34. Grasa, G., et al., *Application of the Random Pore Model to the carbonation cyclic reaction*. Aiche Journal, 2009. **55**(5): p. 1246-1255.
35. Li, Z.-s., et al., *Effect of temperature on the carbonation reaction of CaO with CO₂*. Energy & Fuels, 2012. **26**(4): p. 2473-2482.
36. Hanak, D.P., E.J. Anthony, and V. Manovic, *A review of developments in pilot-plant testing and modelling of calcium looping process for CO₂ capture from power generation systems*. Energy & Environmental Science, 2015. **8**(8): p. 2199-2249.
37. Larker, H.T., *Recent advances in hot isostatic pressing processes for high-performance ceramics*. Materials Science and Engineering, 1985. **71**(1-2): p. 329-332.
38. Valverde, J.M., P.E. Sanchez-Jimenez, and L.A. Perez-Maqueda, *Relevant influence of limestone crystallinity on CO₂ capture in the Ca-Looping technology at realistic calcination conditions*. Environmental Science & Technology, 2014. **48**(16): p. 9882-9889.
39. Kierzkowska, A.M., R. Pacciani, and C.R. Mueller, *CaO-based CO₂ sorbents: From fundamentals to the development of new, highly effective materials*. Chemsuschem, 2013. **6**(7): p. 1130-1148.
40. Butler, J.W., C.J. Lim, and J.R. Grace, *CO₂ capture capacity of CaO in long series of pressure swing sorption cycles*. Chemical Engineering Research & Design, 2011. **89**(9): p. 1794-1804.
41. Alovio, A., et al., *Optimizing the CSP-Calcium Looping integration for Thermochemical Energy Storage*. Energy Conversion and Management, 2017. **136**: p. 85-98.
42. Borgwardt, R.H., *Calcium-oxide sintering in atmospheres containing water and carbon-dioxide*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1989. **28**(4): p. 493-500.
43. German, R.M., *Sintering theory and practice*. 1996, Wiley.
44. Anderson, T.F., *Self-diffusion of carbon and oxygen in calcite by isotope exchange with carbon dioxide*. Journal of Geophysical Research, 1969. **74**(15): p. 3918-3932.

45. Anderson, T.F., *Self-diffusion of carbon and oxygen in dolomite*. Journal of Geophysical Research, 1972. **77**(5): p. 857-861.
46. Stannore, B.R. and P. Gilot, *Review-calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO₂ sequestration*. Fuel Processing Technology, 2005. **86**(16): p. 1707-1743.
47. Sun, P., et al., *The effect of CaO sintering on cyclic CO₂ capture in energy systems*. Aiche Journal, 2007. **53**(9): p. 2432-2442.
48. Manovic, V. and E.J. Anthony, *Steam reactivation of spent CaO-based sorbent for multiple CO₂ capture cycles*. Environmental Science & Technology, 2007. **41**(4): p. 1420-1425.
49. Sun, P., et al., *Investigation of attempts to improve cyclic CO₂ capture by sorbent hydration and modification*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008. **47**(6): p. 2024-2032.
50. Valverde, J.M., et al., *Effect of thermal pretreatment and nanosilica addition on limestone performance at calcium-looping conditions for Thermochemical Energy Storage of Concentrated Solar Power*. Energy & Fuels, 2017. **31**(4): p. 4226-4236.
51. Manovic, V. and E.J. Anthony, *Thermal activation of CaO-based sorbent and self-reactivation during CO₂ capture looping cycles*. Environmental Science & Technology, 2008. **42**(11): p. 4170-4174.
52. Valverde, J.M., P.E. Sanchez-Jimenez, and L.A. Perez-Maqueda, *Role of precalcination and regeneration conditions on postcombustion CO₂ capture in the Ca-looping technology*. Applied Energy, 2014. **136**: p. 347-356.
53. Valverde, J.M., P.E. Sanchez-Jimenez, and L.A. Perez-Maqueda, *Effect of heat pretreatment/recarbonation in the Ca-looping process at realistic calcination conditions*. Energy & Fuels, 2014. **28**(6): p. 4062-4067.
54. Sayyah, M., et al., *Mechanical activation of CaO-based adsorbents for CO₂ capture*. Chemsuschem, 2013. **6**(1): p. 193-198.
55. Sun, J., et al., *Mechanical modification of naturally occurring limestone for high-temperature CO₂ capture*. Energy & Fuels, 2016. **30**(8): p. 6597-6605.
56. Antzara, A.N., et al., *In-depth evaluation of a ZrO₂ promoted CaO-based CO₂ sorbent in fluidized bed reactor tests*. Chemical Engineering Journal, 2018. **333**: p. 697-711.
57. Benitez-Guerrero, M., et al., *Calcium-Looping performance of mechanically modified Al₂O₃-CaO composites for energy storage and CO₂ capture*. Chemical Engineering Journal, 2018. **334**: p. 2343-2355.
58. Sarrion, B., et al., *Pressure effect on the multicycle activity of natural carbonates and a Ca/Zr composite for energy storage of Concentrated Solar Power*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018. **6**: p. 7849-7858.
59. Broda, M., A.M. Kierzkowska, and C.R. Muller, *Influence of the calcination and carbonation conditions on the CO₂ uptake of synthetic Ca-based CO₂ sorbents*. Environmental Science & Technology, 2012. **46**(19): p. 10849-10856.
60. Manuel Valverde, J., *Ca-based synthetic materials with enhanced CO₂ capture efficiency*. Journal of Materials Chemistry A, 2013. **1**(3): p. 447-468.
61. Suryanarayana, C., *Mechanical alloying and milling*, Progress in Materials Science, 2001, **46**(1-2): p. 1-184. 1-184.
62. Yang Liu, Y.Y., *Evolution of the surface area of limestone during calcination and sintering*. J. Power Energy Eng. 3, 2015: p. 56-62
63. Kalinkin, A.M., K.V. Balyakin, and E.V. Kalinkina, *Kinetic and thermodynamic patterns of CaZrO₃ formation at sintering zirconium dioxide with calcium carbonate*. Russian Journal of General Chemistry, 2012. **82**(11): p. 1753-1760.
64. Koirala, R., et al., *Effect of Zirconia doping on the structure and stability of CaO-based sorbents for CO₂ capture during extended operating cycles*. The Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(50): p. 24804-24812.

65. Soleimanisalim, A.H., et al., *Pelletizing and coating of synthetic Zirconia stabilized calcium based sorbents for application in Calcium Looping CO₂ capture*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017. **56**(18): p. 5395-5402.
66. J. E. Readman, R.B., *The use of in situ powder X-ray diffraction in the investigation of dolomite as a potential reversible high-temperature CO₂ sorbent*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2005. **7** (6) p. 1214-1219.
67. Benitez-Guerrero, M., et al., *Large-scale high-temperature solar energy storage using natural minerals*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017. **168**: p. 14-21.
68. C. Ortiz, J.M.V., R. Chacartegui, *Energy consumption for CO₂ capture by means of the Calcium Looping process: A comparative analysis using limestone, dolomite, and steel slag*. Energy Technology, 2016. **4** (10): p. 1317-1327.
69. Benitez-Guerrero, M., et al., *Multicycle activity of natural CaCO₃ minerals for thermochemical energy storage in Concentrated Solar Power plants*. Solar Energy, 2017. **153**: p. 188-199.

4. CONCLUSIONES GENERALES

A continuación, se detallan las principales conclusiones para cada estudio presentado en el **Capítulo 3** y que forman la relación de conclusiones globales de la presente tesis.

4.1 Actividad multicíclica de la caliza y la dolomita natural para almacenamiento de energía termoquímica en energía solar concentrada.

El uso de He como gas para llevar a cabo las calcinaciones permite operar a temperaturas moderadas y mejora la velocidad de calcinación debido a su alta conductividad térmica y a la alta difusividad del CO₂ en este gas.

Se obtiene un comportamiento óptimo para la caliza y la dolomita para cortos tiempos de residencia en condiciones de CaL para el almacenamiento de energía en plantas CSP. Esto permitiría usar reactores de lecho fluidizado circulante con una eficacia comprobada en la industria para mejorar la transferencia de calor/masa en reacciones de gases sólidos.

Los mismos materiales cuando se someten a condiciones de CaL para captura de CO₂ reaccionan de forma muy distinta que cuando son sometidos a condiciones de CaL para almacenamiento de energía. Se observó cómo las condiciones de captura de CO₂ conducen a una desactivación drástica del CaO cuando transcurren pocos ciclos debido a un fenómeno de sinterización de las partículas. Los granos inertes de MgO segregados de la estructura de CaO en la dolomita, impiden la agregación y sinterización de los granos de CaO, ayudando a mitigar la pérdida de reactividad del CaO en comparación con la caliza.

4.2 Almacenamiento a gran escala de energía solar a alta temperatura usando minerales naturales.

El bloqueo de poros provoca una caída significativa de la conversión con el número de ciclos para calizas y mármoles con tamaños de partícula mayores de 45 μm . Este inconveniente no es un mecanismo limitante en el caso de la dolomita debido

posiblemente a la presencia de granos inertes de MgO, que ayuda la difusión del CO₂ en los poros internos de las partículas de CaO. Por tanto, la dolomita, sea cual sea su tamaño de partícula, es un material muy ventajoso para el almacenamiento de energía, ya que, en comparación con otros carbonatos naturales, no sufre una desactivación tan marcada con el transcurso de los ciclos.

Las calcinaciones a baja temperatura llevadas a cabo para el almacenamiento de energía, mejora la cinética de calcinación en el caso de la dolomita en comparación con la caliza y el mármol, debido a que la calcinación puede verse obstaculizada cuando las muestras presentan una alta cristalinidad y partículas relativamente grandes.

4.3 Efecto de la presión sobre la actividad multicíclica de los carbonatos naturales y un composite de Ca/Zr para el almacenamiento de energía en una planta CSP.

La actividad del CaO a lo largo de los ciclos se encuentra obstaculizada cuando los materiales son sometidos a carbonataciones a alta presión, 3 bares. Esta pérdida de actividad viene atribuida a la corta etapa transitoria de aumento de presión a tan alta temperatura, que promueve bastante la sinterización del CaO, dificultando por tanto la actividad del CaO regenerado. El mecanismo responsable de la pérdida de actividad durante los ciclos a alta presión parece estar sucediendo en la misma medida en la caliza y el composite.

En estas condiciones de operación, aparte del CaO, el CaCO₃ que se forma en la carbonatación a alta presión también se sinteriza notablemente, dificultando la descarbonatación y la regeneración del CaO. Los granos inertes de MgO presentes en la dolomita mitigan la sinterización del CaO como ocurría en otros estudios. El aumento de la presión en el carbonatador promueve una segregación progresiva del MgO-CaO principalmente durante la etapa de carbonatación, lo que dificulta el rendimiento mejorado de la dolomita a medida que aumenta el número de ciclos. Esto es debido a que la temperatura de carbonatación es superior a la temperatura de Tamman del CaCO₃.

El composite ZrO₂/CaCO₃ para carbonataciones llevadas a cabo bajo presión absoluta de 1 y 3 bar llegó a una mayor conversión a lo largo de los ciclos debido a la menor segregación de los granos inertes en comparación con la dolomita. Los datos obtenidos para el composite ZrO₂/CaCO₃ son bastante prometedores si se desea llevar a cabo un proceso de ciclo cerrado de CO₂ bajo carbonataciones a alta presión, ya que se

ha obtenido una mejora en cuanto a conversión efectiva con solo un 5% en peso de material inerte, ZrO_2 , a la caliza natural.

4.4 Papel de las condiciones de CaL en el rendimiento de materiales naturales y sintéticos basados en calcio para el almacenamiento de energía.

En general, se obtienen valores mucho más altos de conversión efectiva a lo largo de los ciclos cuando los materiales son sometidos a condiciones de CaL-CSP-He, esto es debido a las duras condiciones de calcinación utilizadas en CaL-CSP- CO_2 . Estas temperaturas tan altas de calcinación aumentan la sinterización de CaO.

La calcinación a altas temperaturas en CO_2 puro conduce a una marcada sinterización del CaO regenerado, que reduce el área superficial disponible para la etapa de reacción rápida controlada, mientras que se promueve la carbonatación en la etapa controlada por difusión. Por otro lado, en condiciones CaL-CSP-He la etapa rápida es la fase dominante y la fase difusiva se puede considerar casi insignificante para la caliza y los materiales compuestos.

En condiciones de CaL-CSP- CO_2 , la desactivación del CaO en el composite $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6/\text{CaCO}_3$ tiene lugar desde el primer ciclo y alcanza un valor similar a la caliza. Este comportamiento puede estar relacionados con la baja temperatura de Tammann que presenta el $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. En cuanto al composite $\text{ZrO}_2/\text{CaCO}_3$, se observan pequeñas diferencias en el rendimiento de ambas condiciones aun produciéndose en condiciones de CaL-CSP- CO_2 una retirada de Ca activo debido a la reacción parcial del ZrO_2 con el CaO para formar CaZrO_3 . Esto es debido a que el ZrO_2 presenta una alta temperatura de Tammann en comparación con el composite $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6/\text{CaCO}_3$ y la caliza, y al pequeño porcentaje de ZrO_2 usado en la mezcla.

El CaO derivado de la dolomita muestra valores de conversión efectivos altos y estables a lo largo de los ciclos de carbonatación/calcinación cuando se prueban en ambas condiciones de almacenamiento de energía. Por tanto, el esquema de integración basado en las condiciones de CaL-CSP- CO_2 sería una alternativa factible al sistema CaL-CSP-He si se utilizara dolomita natural como precursor de CaO. Una conclusión principal de este trabajo es que al emplear dolomita en condiciones de CaL-CSP- CO_2 , el uso de membranas para separar el He del CO_2 podría evitarse en la aplicación práctica, lo que reduciría el costo y el riesgo tecnológico.

5. ANEXOS

- I. On the Multicycle Activity of Natural Limestone/Dolomite for Thermochemical Energy Storage of Concentrated Solar Power, *Energy Technology* 4 (2016) pp. 1013–1019, <https://doi.org/10.1002/ente.201600068>
Índice de Impacto: 2.789. Cuartil: Q2.

- II. Large-scale high-temperature solar energy storage using natural minerals, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 168 (2017) pp. 14–21, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.04.013>
Índice de Impacto: 4.784. Cuartil: Q1.

- III. Pressure Effect on the Multicycle Activity of Natural Carbonates and a Ca/Zr Composite for Energy Storage of Concentrated Solar Power, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 6 (2018) pp. 7849–7858, <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00981>
Índice de Impacto: 5.951. Cuartil: Q1.

- IV. Role of Calcium Looping conditions on the performance of natural and synthetic Ca-based materials for energy storage, *Journal of CO₂ Utilization*. En revisión.
Índice de Impacto: 4.292. Cuartil: Q1.

On the Multicycle Activity of Natural Limestone/Dolomite for Thermochemical Energy Storage of Concentrated Solar Power

Beatriz Sarrion,^[b] Jose Manuel Valverde,^{*,[a]} Antonio Perejon,^[b, c] Luis Perez-Maqueda,^[b] and Pedro E. Sanchez-Jimenez^[b]

Cheap, efficient, and non-toxic energy storage technologies are urgently needed to handle the rapidly increasing penetration of intermittent renewable energies into the grid. This work explores the use of limestone and dolomite for energy storage in concentrated solar power (CSP) plants by means of the calcium looping (CaL) process based on the multicycle carbonation/calcination of CaO. An efficient integration of the CaL process into CSP plants involves high temperature carbonation and calcination at moderate temperatures in

a close CO₂ cycle for power generation. These conditions differ from those of the CaL process for CO₂ capture, which lead to CaO deactivation as extensively reported in recent years. In contrast, we show that limestone- and dolomite-derived CaO give rise to a high residual conversion at CaL–CSP conditions and in short residence times, which would facilitate the development of a competitive and clean CSP technology with permanent energy storage.

Introduction

The Ca-looping process (CaL), originally proposed by Shimizu et al.^[1] in 1998, is extensively investigated as a second-generation and potentially low-cost technology for CO₂ capture in fossil fuel power plants.^[1,2] CO₂ capture in this process is based on the carbonation of quicklime (CaO) in a reactor at temperatures around 650 °C where a bed of CaO particles is fluidized by the post-combustion gas at atmospheric pressure with a low concentration of CO₂ (≈15 vol %). The carbonated particles are transported into a second fluidized bed reactor (calciner) where calcination takes place within short residence times at temperatures around 930–950 °C in a high CO₂ concentration environment. Thus, almost pure CO₂ is recovered from the calciner to be subsequently compressed and stored or employed for other uses. After calcination, the regenerated CaO particles are recirculated into the carbonator reactor for their use in a new cycle. The efficiency of the CaL process to capture CO₂ is determined by unavoidable constraints such as the low partial pressure of CO₂ in the post-combustion gas, the short residence times in the reactors, and the high concentration of CO₂ in the calciner reactor. Calcination under high CO₂ concentration leads to a drastic deactivation of the regenerated CaO after only a few number of cycles.^[3] Thus, CaO conversion X (defined as the ratio of mass of CaO converted to CaCO₃ to the initial mass) drops rapidly below 10% in a short number of cycles converging towards a residual value of just around $X_r = 0.07$ –0.08. The practical solution to this problem is to periodically purge the poorly active sorbent from the calciner and replace it by a makeup flow of fresh CaCO₃. This imposes an important energy penalty to the technology.^[4] Nonetheless, the use of widely available (at very low cost: ≈10\$ per ton) and naturally occurring limestone (with almost 100% CaCO₃) as

CaO precursor is thought to make the technique a relatively inexpensive and efficient alternative compared to mature capture technologies such as amine chemical absorption. An alternative natural material to be used as CaO precursor is dolomite (CaMg(CO₃)₂), which is also abundantly available at low price. Dolomitic lime (CaO·MgO) shows a lower deactivation rate and higher residual conversion compared to quicklime when subjected to carbonation/calcination cycles, but the residual conversion is still low at CaL conditions for CO₂ capture.^[3a,5] The CaL process has also been proposed for thermochemical energy storage (TCES) in concentrated solar power plants (CSP) since the early 1980s.^[6] CSP with energy storage offers the possibility of storing heat as a primary form of energy for the generation of electricity on demand, thus overcoming the intermittent nature of solar energy.^[7] The current state-of-the-art for energy storage in commercial CSP plants is based on the use of molten salts to store thermal energy as sensible heat. Nevertheless, the use of molten salts imposes serious limitations due to price, max-

[a] Prof. Dr. J. M. Valverde
Facultad de Física
Universidad de Sevilla
Avenida Reina Mercedes s/n, 41012 Sevilla (Spain)
E-mail: jmillan@us.es

[b] B. Sarrion, Dr. A. Perejon, Dr. L. Perez-Maqueda, Dr. P. E. Sanchez-Jimenez
Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (C.S.I.C.)
Universidad de Sevilla
C. Américo Vespucio 49, 41092, Sevilla (Spain)

[c] Dr. A. Perejon
Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química
Universidad de Sevilla, 41071, Sevilla (Spain)

ORCID(s) from the author(s) for this article is/are available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/ente.201600068>.

imum working temperature of $\approx 600^\circ\text{C}$, salt solidification below $\approx 200^\circ\text{C}$, degradation, and corrosion issues that currently hinder the efficiency and competitiveness of CSP with energy storage.

TCES basically consists of using the high temperatures achievable by CSP to drive an endothermic chemical reaction. The reaction products are stored separately to be employed when needed for carrying out the exothermic reverse reaction, which releases the heat previously used. The carbonation/calcination reaction of CaO, with an equilibrium temperature of 895°C (under a CO_2 partial pressure of 1 atm), has a high potential for TCES in the relatively high temperature range attainable in CSP tower plants (roughly between 600 and 1000°C) and would allow also for a high energy storage density (about 3.26 GJ m^{-3}).^[8,9] For comparison, the energy density of solar salts currently used in commercial CSP plants for energy storage as sensible heat stored in the products of decomposition (CO_2 and CaO, with a similar heat capacity to molten salts) may be recovered after calcination. Limestone shows also a high thermal conductivity (about $1.5\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ at 500°C), which is about three times higher than that of solar salts. In the case of dolomite, thermal conductivity is even larger.^[11] Moreover, both limestone and dolomite are naturally occurring minerals abundantly available, extremely cheap, and not toxic or corrosive. In addition, solar energy could not only be stored but also transported (as CaO) for its use in other industrial applications that require heat. However, limestone has been usually dismissed as a feasible choice for TCES because of the marked deactivation of quicklime with the number of carbonation/calcination cycles as is inferred from lab-scale studies focused on the use of the CaL cycle for CO_2 capture.^[9,12] Thus, alternative synthetic composites based on CaO, or other oxides such as SrO, are investigated with the goal of achieving a high and stable conversion along the multiple carbonation/calcination cycles for TCES of CSP.^[12b] On the other hand, the use of these usually expensive materials would increase the cost of energy storage, which would hinder the short-to-medium-term commercial development of CSP with thermochemical storage.

Integration of calcium looping in a CSP tower plant

The efficiency of integrating the CaL process into CSP plants has been recently investigated by means of a pinch-analysis methodology.^[8,18] A main conclusion from this study is that high global plant efficiencies (above 45 %) could be achieved by using a CO_2 closed loop for the CaL cycle and electric power generation. By means of this integration, the exothermic carbonation reaction provides heat available at temperatures well above the $\approx 550^\circ\text{C}$ limit imposed by degradation of solar salts. Carbonation in this CaL–CSP integration would be carried out at high temperatures ($\approx 850^\circ\text{C}$ or higher) under a high CO_2 partial pressure environment. On the other hand, the endothermic calcination reaction could be performed in the solar receiver under an atmosphere of an easily separable gas from CO_2 , which would allow recov-

ering CO_2 at high concentration for carbonation and power production afterwards. Possible gases to be used for calcination are He, which can be easily separated from the CO_2 released by means of membranes,^[13a,d] or superheated steam, which can be condensed to separate it from CO_2 as in the catalytic flash calcination (CFC) technology.^[14] In addition, these gases, with a high thermal conductivity, have a notably similar effect on speeding up calcination.^[15] Achieving fast calcination at moderate temperatures is desirable for the CSP technology as it would allow using inexpensive solar receivers based on metal alloys and capable of heating the working gas up to 800°C .^[16] Moreover, in the case of calcination under superheated steam, the regenerated CaO would show an enhanced carbonation activity.^[17] It must be stressed that carbonation/calcination conditions to achieve a maximum efficiency in the CaL–CSP integration radically differ from those corresponding to the CaL process for CO_2 capture.

A scheme of the thermochemical energy storage system proposed in Refs. [8,18] (integration of the CaL process into a CSP tower plant) is shown in Figure 1. The system comprises a solar calciner, a CO_2 compression train and a storage system, two solids reservoirs for both CaO and CaCO_3 storage, a carbonator, and the power unit. Solar irradiation is used to provide the energy required for the endothermic CaCO_3 decomposition. Once calcination takes place, CO_2 is separated from the superheated steam by condensation (or from He by a membrane) and sent to a storage tank after being cooled and compressed whereas the CaO solids are sent to a storage reservoir after being cooled to ambient temperature. Storage times can be adapted to the conditions of storage and energy demand and may be prolonged to even weeks or months. Once needed, the reaction products are circulated into a carbonator reactor where the energy stored in chemical form is released through carbonation at the highest temperature achievable under CO_2 at high pressure. Heat of the carbonation reaction is delivered to a CO_2 closed loop and can be directly coupled to a gas turbine using the CO_2 carrier through a Joule–Brayton cycle.^[18,19] An optimized heat exchanger network is implemented to achieve high integration efficiencies. As regards the volume for CO_2 storage, process simulation results show that CO_2 storage at supercritical conditions and ambient temperature ($T = 25^\circ\text{C}$) requires a minimum pressure of about 65 bar for a 12 h daytime $100\text{ MW}_{\text{th}}$ CSP plant, which leads to a storage volume of around 700 m^3 . This storage volume can be achieved by using several commercially available tanks covering a reduced area compared to the large surface area available in CSP tower plants. In addition of the high storage energy density achieved, a main feature of the CaL–CSP integrated system is that it enables decoupling of solar availability and electric power generation. Overall, the system allows storing 1780 kJ kg^{-1} CaCO_3 (corresponding to the reaction enthalpy) plus $\approx 630\text{ kJ kg}^{-1}$ as sensible heat and $\approx 140\text{ kJ kg}^{-1}$ as recoverable heat for CO_2 compression. A global thermal-to-electric efficiency of about 45 % is achieved if a constant multicycle CaO conversion $X_{\text{r}} = 0.5$ is assumed and increases as CaO

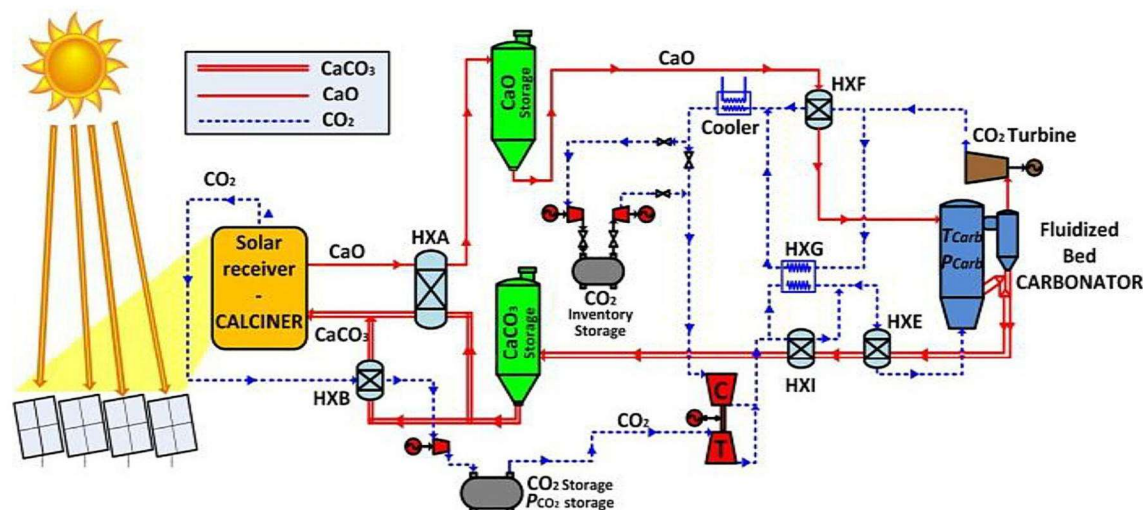


Figure 1. Calcium looping thermochemical energy storage system for concentrated solar power plants. Further details may be found in Refs. [8,18].

conversion is increased. The best choice for calcination either using superheated steam or He (which would expectedly require less energy for separation but is not cheap) still needs to be identified taking also into account the additional energy that would be needed for CO₂/He or CO₂/H₂O separation. The interested reader may see further details on the integration scheme and a sensitive analysis in Refs. [8,18].

The main goal of the presented work is to investigate the multicycle conversion behavior of CaO derived from limestone and dolomite by means of thermogravimetric analysis (TGA) at carbonation/calcination conditions that would maximize the efficiency of this CaL–CSP integration.

Results and Discussion

Figure 2 shows the time evolution of sample weight, weight derivative, and temperature during calcination tests of limestone under either a pure N₂ or He atmosphere by quickly raising up the temperature from ambient to 750 °C. As can be seen, calcination occurs at a considerably faster rate under He compared to N₂, which can be explained by the comparatively higher thermal conductivity of He and the higher diffusivity of the released CO₂ in He than in N₂. Thus, we observed that calcination could be fully achieved under He at a reduced temperature of 725 °C in less than two minutes. As stated above, He is easily separable from CO₂, which makes calcination under He a suitable technique for the CaL–CSP integration with the added advantage of an enhanced calcination rate at a reduced temperature. Further multicycle TGA tests in our work were thus carried out under He using a calcination temperature of 725 °C.

Multicycle conversion data for CaO derived from limestone and dolomite are plotted in Figure 3 where results obtained for carbonation/calcination cycles carried out under CaL–CSP and CaL–CO₂ capture conditions are also shown for comparison. As is known from previous studies,^[2b] it may be seen that CaO conversion exhibits a severe drop with the cycle number at CO₂ capture conditions. In contrast, CaO

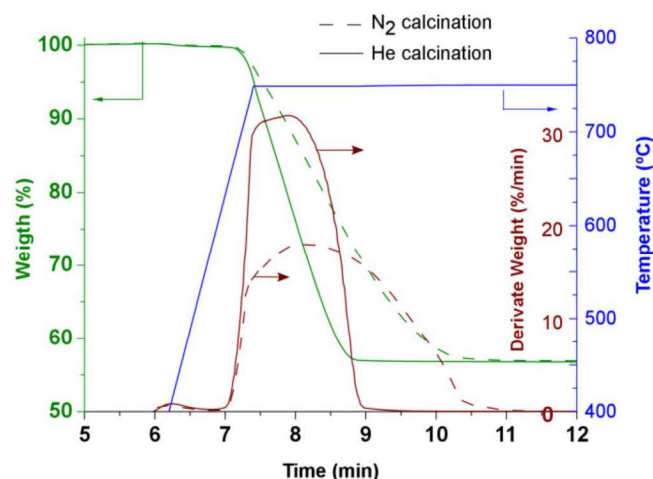


Figure 2. Time evolution of weight, weight derivative, and temperature during calcination of limestone under either a pure N₂ or He atmosphere as indicated.

conversion takes notably high values at optimum conditions for thermochemical energy storage in CSP plants. Multicycle CaO conversion data can be well fitted by semiempirical Equation (1):^[12c,20]

$$X_N = X_r + \frac{X_1}{k(N-1) + (1 - X_r/X_1)^{-1}}; \quad (N = 1, 2, \dots) \quad (1)$$

where N is the cycle number, X_1 is CaO conversion at the first cycle, k is the deactivation rate constant, and X_r is the residual conversion towards which CaO conversion converges asymptotically after a very large number of cycles. In the case of CO₂ capture conditions, X_r takes a value of just 0.08 for limestone-derived CaO whereas it is somewhat higher ($X_r=0.18$) for dolomitic CaO in agreement with previous studies.^[21] In contrast to the results obtained under CaL–CO₂ capture conditions, the residual values of CaO conversion

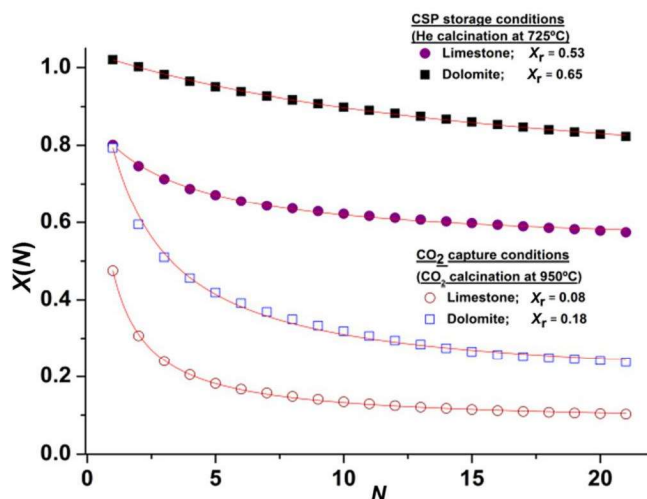


Figure 3. Conversion of CaO derived from limestone and dolomite subjected to carbonation/calcination cycles under CSP storage (calcination in He at 725 °C, carbonation under pure CO₂ at 850 °C) and CO₂ capture conditions (calcination in 70% CO₂/30% air ν/ν at 950 °C, carbonation under 15% CO₂/85% air ν/ν at 650 °C). Residence times for both carbonation and calcination stages are 5 min. The solid lines represent the best fit of Equation (1) to experimental data. Values obtained for the residual conversion (X_r) are shown in the insets.

are $X_r=0.53$ and 0.65 for limestone- and dolomite-derived CaO, respectively, when these materials are tested under CaL–CSP storage conditions. Thus, higher values of conversion are also observed for dolomitic CaO when subjected to conditions of CSP storage. CaO conversion is well above 0.8 in the first 20 cycles and a residual conversion over 0.6 is inferred. It is important to mention that these rather high values of residual conversion are obtained for residence times of just 5 min, which would allow in practice the use of circulating fluidized bed (CFB) reactors that ensure a highly efficient transfer of mass and heat for solid–gas reactions and whose suitability for the CaL process has already been proven in CO₂-capture pilot plants.^[22] Moreover, calcination is carried out at a relatively low temperature (725 °C), which would allow the use of already mature and not expensive solar receivers based on metallic alloys.^[16]

To further explore the role of residence times in the carbonator, several tests were performed using different residence times while keeping the calcination time period fixed at 5 min. Figure 4a and b show the time evolution of CaO conversion for carbonation/calcination tests carried out under CaL–CSP storage conditions (calcination in He at 725 °C and carbonation under pure CO₂ at 850 °C) during the first and 21st cycle, respectively. Carbonation residence times were varied between 1 and 10 min. As may be observed, carbonation occurs through two clearly distinguishable phases, which is well documented in the literature.^[20b,23] The first stage consists of a reaction-controlled fast process whereby carbonation occurs on the CaO surface area.^[24] This fast stage ends when a carbonate layer is developed on the particle's surface and is followed by a much slower stage, which is limited by the solid-state diffusion of CO₂ through the CaCO₃ product layer. As seen in Figure 4a, carbonation in the diffusion-con-

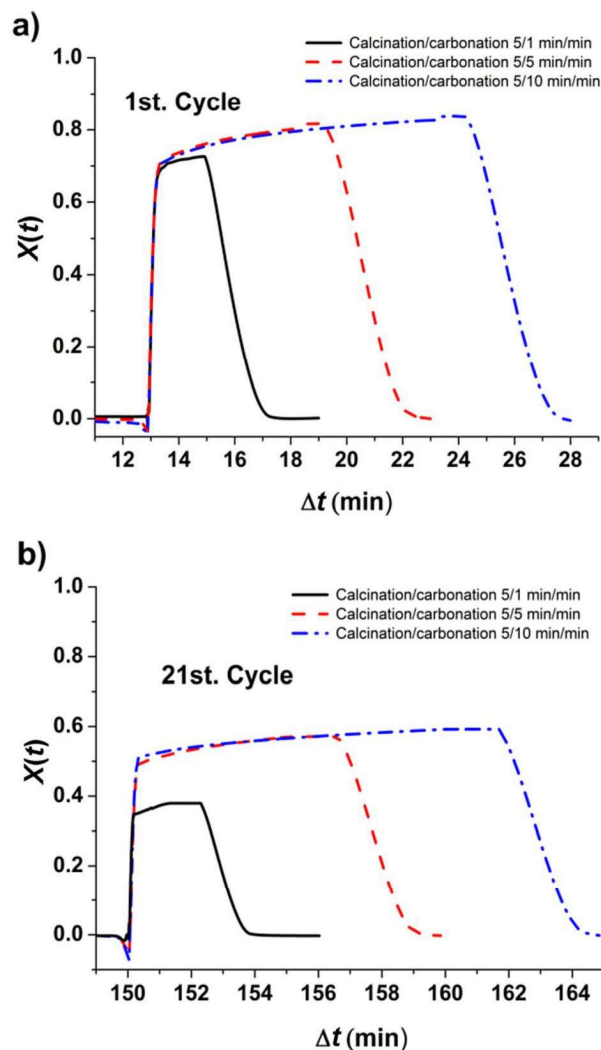


Figure 4. Time evolution of CaO conversion during the first (a) and 21st (b) cycle for carbonation/calcination tests carried out under CaL–CSP storage conditions (calcination in He at 725 °C, carbonation under CO₂ at 850 °C). Calcination residence time was fixed at 5 min whereas carbonation residence times were varied between 1 and 10 min as indicated.

trolled phase is negligible at short residence times between 1 and 10 min under CaL–CSP conditions. However, the use of very short residence times (1 min) reduces the activity of the regenerated CaO particles in the fast-reaction-controlled phase (Figure 4b). This observation suggests that carbonation in the diffusion-controlled regime serves to enhance the surface area of the regenerated CaO grains; however, lengthening the residence time beyond 5 min does not have a relevant effect. Thus, residence times in practice should not be too short but increasing them above 10 min does not give rise to a further beneficial effect.

According to previous studies, CaO conversion is directly correlated to the average size of CaO grains, which determines the surface area available for the fast-reaction-controlled carbonation regime.^[24] As the number of cycles increases, CaO grains are progressively sintered, which leads to a loss of conversion. Figures 5 and 6 show the SEM images of samples of limestone and dolomite after being subjected

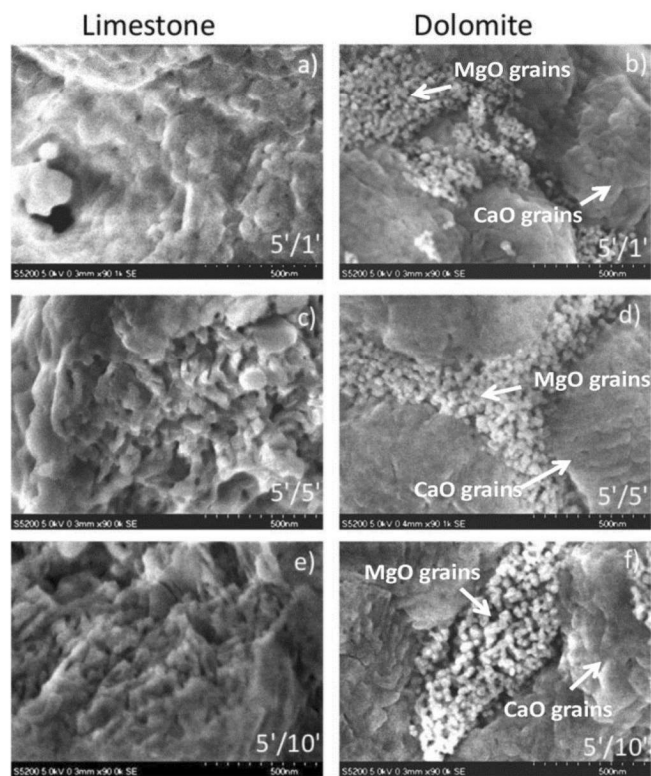


Figure 5. SEM images (scale bars correspond to 500 nm) of limestone (a, c, e) and dolomite (b, d, f) samples after being subjected to 20 cycles under calcination/carbonation conditions for CSP storage (carbonation in CO_2 at 850°C and calcination in He at 725°C). The carbonation residence times were changed between 1, 5, and 10 min as indicated whereas the calcination residence time was fixed at 5 min.

to the multicycle tests. As may be seen from these figures, the typical size of CaO grains is on the order of tens of nanometers after the cycles carried out under CaL–CSP storage conditions, which corresponds to values of CaO conversion above $0.6^{[24]}$ as experimentally obtained herein. In the case of carbonation for very short times (1 min) sintering appears somewhat more marked. On the other hand, the size of grains is considerably larger (on the order of hundreds of nanometers) after the multicycle tests performed under CO_2 capture conditions (Figure 6c and d). As can be seen, CaO grains appear markedly sintered due to the multiple calcinations under CO_2 at high temperature, which is responsible for the very low carbonation activity measured after 20 cycles. The presence of inert MgO grains segregated from the CaO structure are also noticeable in the SEM pictures of the cycled dolomite samples. Presumably, these MgO grains hinder aggregation and sintering of the CaO grains,^[25] which helps mitigating the loss of CaO reactivity in dolomite as measured experimentally.

Conclusions

This work demonstrates experimentally that widely available (at very low cost) and non-toxic limestone and dolomite show an optimum multicycle activity for their use in concentrated solar power (CSP) plants based on tower technology

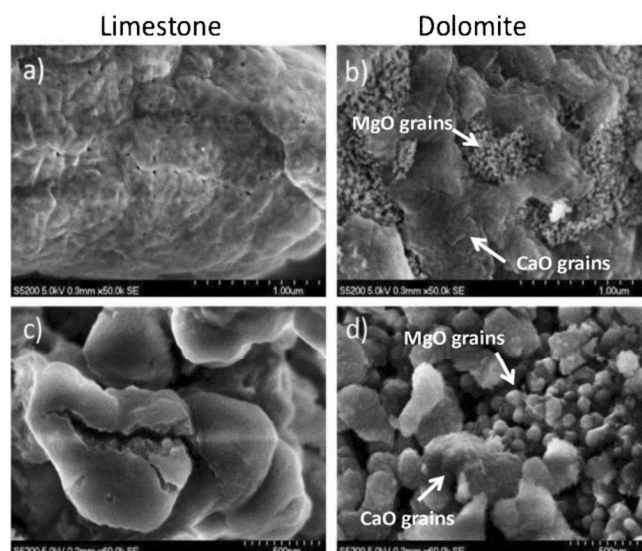


Figure 6. SEM images of limestone (a, c) and dolomite (b, d) samples after being subjected to 20 cycles under calcination/carbonation conditions for CSP storage (a, b; scale bars: 1 μm) (carbonation in CO_2 at 850°C and calcination in He at 725°C) and CO_2 capture conditions (c, d; scale bars: 500 nm) (carbonation in 15% CO_2 at 650°C and calcination in 70% CO_2 at 950°C). Residence times for carbonation and calcination were fixed at 5 min.

to store energy in thermochemical form. The multicycle calcination/carbonation tests carried out demonstrate that the residual conversion exhibited by CaO derived from calcination of these precursors is rather high at conditions that maximize the efficiency of a calcium looping (CaL)–CSP integration scheme based on a CO_2 closed cycle. These conditions involve carbonation at high temperature under high CO_2 pressure and calcination at moderate temperatures under a gas easily separable from CO_2 such as He, which also enhances decarbonation due to its high thermal conductivity and to the high diffusivity of CO_2 in He. The important role of calcination/carbonation conditions in the CaL process is made evident in our work by the multicycle CaO conversion behavior of the same materials when subjected to CaL conditions for CO_2 capture, that is, calcination at very high temperature under high CO_2 partial pressure and carbonation under low CO_2 partial pressure. The latter conditions lead to a drastic deactivation of the sorbent in just a few cycles due to marked sintering. Importantly, the optimum behavior at CaL conditions for CSP energy storage shown by these natural materials has been demonstrated for short residence times (on the order of several minutes), which would allow using circulating fluidized bed reactors with a proven efficiency in industry to enhance heat/mass transfer in solid–gas reactions. A relevant issue that deserves further attention in a future study is particle attrition. Attrition can lead to a significant loss of fine particles that cannot be recovered by cyclones and should be compensated by a fresh makeup. Nonetheless, this would not be a major issue since limestone has a very low price ($\approx 10\$$ per ton) and lacks any toxicity. Attrition could be particularly relevant if calcination is carried out under superheated steam, which leads to a poorly crystal-

line and thus highly reactive and porous CaO structure that is mechanically fragile. On the other hand, these effects were not observed when limestone was calcined under He, leading to a CaO structure with similar reactivity and crystallite size compared to calcination under N₂ as inferred from in situ XRD calcination tests additionally carried out in our study.

Experimental Section

The materials employed in this work were natural limestone of high purity (99.6% CaCO₃) from Matagallar quarry in Pedrera (Sevilla, Spain) and natural dolomite (94.4 wt% CaMg(CO₃)₂ and 5 wt% CaCO₃) from Bueres (Asturias, Spain). Calcination/carbonation tests were performed using a thermogravimetric analyzer (TGA) Q5000IR from TA Instruments. This instrument had a high sensitive balance (<0.1 µg) and was equipped with a furnace heated by four IR halogen lamps, which allowed fast and controlled heating rates (300 °Cmin⁻¹) and stable isotherms. Heat transfer phenomena were minimized by placing the sample inside a SiC enclosure heated using the IR halogen lamps symmetrically positioned, ensuring consistent and uniform heating. Quick heating of the gas up to the desired temperature was achieved by using a low gas flow rate of 50 mLmin⁻¹. The experiments consisted of a total of 20 carbonation/calcination cycles preceded by a calcination of the sample (precalcination stage). In each test, the sample was introduced in the furnace, starting with a precalcination stage from room temperature to the target calcination temperature (either 725 or 750 °C) at 300 °Cmin⁻¹ under either a pure He or N₂ atmosphere. Then, the temperature was quickly increased (300 °Cmin⁻¹) to 850 °C to introduce a carbonation stage under a pure CO₂ atmosphere. After that, the sample was calcined again by quickly decreasing the temperature and changing the gas to He. These conditions would mimic those to be found in the CaL–CSP integration for high efficiency. Samples of small and fixed mass (≈10 mg) were tested to avoid undesired effects due to gas diffusion resistance through the sample, which would be only relevant for sample masses above 40 mg.^[26] The particle size of the powders was below 30 µm, which allowed neglecting effects of intraparticle diffusion resistance on the reaction rate (important only for particles larger than about 300 µm).^[13a,22a] For comparison, TGA tests were also carried out at CaL conditions for CO₂ capture involving carbonation under a 15% CO₂/85% air v/v atmosphere (typical of flue gas conditions) and calcination at 950 °C under high CO₂ concentration (70% CO₂/30% air v/v) at atmospheric pressure. Short residence times (5 min) for both calcination and carbonation stages were used as reference times. Scanning electron microscopy (SEM) micrographs of samples after being subjected to the cycles were recorded using a high-resolution HITACHI S5200 instrument.

Acknowledgements

This work was supported by the Andalusian Regional Government Junta de Andalucía (Contracts FQM-5735 and TEP-7858), Spanish Government Agency Ministerio de Economía y Competitividad and FEDER Funds (Contracts CTQ2014-52763-C2-1-R and CTQ2014-52763-C2-2-R). The Microscopy, Functional Characterization and X-ray services of the Innovation, Technology and Research Center of the University of

Seville (CITIUS) are gratefully acknowledged. The authors also thank VPPI-US for the AP current contract.

Keywords: calcination • calcium looping • CO₂ capture • solar power • thermochemical energy storage

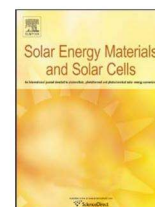
- [1] T. Shimizu, T. Hiram, H. Hosoda, K. Kitano, M. Inagaki, K. Tejima, *Chem. Eng. Res. Des.* **1999**, 77, 62–68.
- [2] a) D. P. Hanak, E. J. Anthony, V. Manovic, *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, 2199–2249; b) A. Perejón, L. M. Romeo, Y. Lara, P. Lisbona, A. Martínez, J. M. Valverde, *Appl. Energy* **2016**, 162, 787–807.
- [3] a) J. M. Valverde, *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 447–468; b) F. N. Ridha, V. Manovic, A. Macchi, E. J. Anthony, *Appl. Energy* **2012**, 92, 415–420; c) M. C. Romano, *Chem. Eng. Sci.* **2012**, 69, 257–269; d) P. Sun, J. R. Grace, C. J. Lim, E. J. Anthony, *Energy Fuels* **2007**, 21, 163–170; e) Y. Li, S. Buchi, J. R. Grace, C. J. Lim, *Energy Fuels* **2005**, 19, 1927–1934.
- [4] A. Martínez, Y. Lara, P. Lisbona, L. M. Romeo, *Environ. Sci. Technol.* **2013**, 47, 11335–11341.
- [5] a) J. Blamey, E. J. Anthony, J. Wang, P. S. Fennell, *Prog. Energy Combust. Sci.* **2010**, 36, 260–279; b) A. M. Kierzkowska, R. Pacciani, C. R. Müller, *ChemSusChem* **2013**, 6, 1130–1148.
- [6] G. Flamant, D. Hernandez, C. Bonet, J.-P. Traverse, *Solar Energy* **1980**, 24, 385–395.
- [7] a) K. E. N'Tsoukpoe, H. Liu, N. Le Pierres, L. Luo, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2009**, 13, 2385–2396; b) Y. Tian, C. Y. Zhao, *Appl. Energy* **2013**, 104, 538–553.
- [8] R. Chacartegui, C. Ortiz, J. M. Valverde, V. Verda, J. A. Becerra, *Appl. Energy* **2016**, 173, 589–605.
- [9] a) R. H. Borgwardt, *Chem. Eng. Sci.* **1989**, 44, 53–60; b) J. Wang, V. Manovic, Y. Wu, E. J. Anthony, *Appl. Energy* **2010**, 87, 1453–1458.
- [10] G. J. Janz, C. B. Allen, N. P. Bansal, R. M. Murphy, R. P. T. Tomkins, *Physical Properties Data Compilations Relevant to Energy Storage. II, Molten Salts: Data on Single and Multi-Components Salt Systems*, National Bureau of Standards, Department of Commerce, Washington, DC, **1979**, Publication No. NSRDS-NBS 61, Part II, <http://www.nist.gov/data/nsrds/NSRDS-NBS61-II.pdf>.
- [11] a) *Thermal Properties*, S. J. Schön, *Handbook of Petroleum Exploration and Production*, Vol. 8, Elsevier, New York, **2011**, chap. 9; b) E. C. Robertson, *Geological Survey*, United States Department of the Interior, **1988**.
- [12] a) A. J. Carrillo, D. P. Serrano, P. Pizarro, J. M. Coronado, *ChemSusChem* **2015**, 8, 1947–1954; b) N. R. Rhodes, A. Barde, K. Randhir, L. Li, D. W. Hahn, R. W. Mei, J. F. Klausner, N. AuYeung, *ChemSusChem* **2015**, 8, 3793–3798; c) G. S. Grasa, J. C. Abanades, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45, 8846–8851.
- [13] a) G. Christen, M. Leforts, US 3611676A, **1971**; b) Y. Wang, S. Y. Lin, Y. Suzuki, *Energy Fuels* **2008**, 22, 2326–2331; c) B. T. Low, Y. Xiao, T. S. Chung, Y. Liu, *Macromolecules* **2008**, 41, 1297–1309; d) B. Díez, P. Cuadrado, Á. Marcos-Fernández, P. Prádanos, A. Tena, L. Palacio, Á. E. Lozano, A. Hernández, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, 53, 12809–12818.
- [14] M. G. Sceats, C. J. Horley, P. Richardson, US 20110008227 A1, **2011**.
- [15] a) E. E. Berger, *Ind. Eng. Chem.* **1927**, 19, 594–596; b) R. A. Rossi, US 2009/0208402 A1, **2009**; c) J. Yin, X. Kang, C. Qin, B. Feng, A. Veeraragavan, D. Saulov, *Fuel Process. Technol.* **2014**, 125, 125–138.
- [16] A. L. Avila-Marin, *Solar Energy* **2011**, 85, 891–910.
- [17] F. Donat, N. H. Florin, E. J. Anthony, P. S. Fennell, *Environ. Sci. Technol.* **2012**, 46, 1262–1269.
- [18] R. Chacartegui, J. A. Becerra, J. M. Valverde, C. Ortiz, A. Alovio (University of Seville), PCT/ES2016/070265, **2016**.
- [19] S. E. B. Edwards, V. Materic, *Solar Energy* **2012**, 86, 2494–2503.
- [20] a) J. M. Valverde, P. E. Sanchez-Jimenez, A. Perejon, L. A. Perez-Maqueda, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 11775–11793; b) J. M. Valverde, *Chem. Eng. J.* **2013**, 228, 1195–1206.
- [21] J. M. Valverde, P. E. Sanchez-Jimenez, L. A. Perez-Maqueda, *Appl. Energy* **2015**, 138, 202–215.

- [22] a) B. Arias, M. E. Diego, J. C. Abanades, M. Lorenzo, L. Diaz, D. Martínez, J. Alvarez, A. Sánchez-Biezma, *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2013**, *18*, 237–245; b) J. Ströhle, M. Junk, J. Kremer, A. Galloy, B. Epple, *Fuel* **2014**, *127*, 13–22.
- [23] Z. Sun, S. Luo, P. Qi, L.-S. Fan, *Chem. Eng. Sci.* **2012**, *81*, 164–168.
- [24] J. M. Valverde, P. E. Sanchez-Jimenez, L. A. Perez-Maqueda, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 1623–1641.
- [25] J. M. Valverde, A. Perejon, S. Medina, L. A. Perez-Maqueda, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 30162–30176.
- [26] a) M. Alonso, Y. A. Criado, J. C. Abanades, G. Grasa, *Fuel* **2014**, *127*, 52–61; b) G. Grasa, R. Murillo, M. Alonso, J. C. Abanades, *AIChE J.* **2009**, *55*, 1246–1255; c) N. Koga, J. M. Criado, *Int. J. Chem. Kinet.* **1998**, *30*, 737–744.

Received: January 29, 2016

Revised: March 11, 2016

Published online on April 26, 2016



Large-scale high-temperature solar energy storage using natural minerals

Monica Benitez-Guerrero^{a,b}, Beatriz Sarrion^b, Antonio Perejon^{b,c}, Pedro E. Sanchez-Jimenez^b, Luis A. Perez-Maqueda^b, Jose Manuel Valverde^{a,*}

^a Facultad de Física, Universidad de Sevilla, Avenida Reina Mercedes s/n, 41012 Sevilla, Spain

^b Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, C.S.I.C.-Universidad de Sevilla, C. Américo Vespucio n°49, 41092 Sevilla, Spain

^c Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad de Sevilla, Sevilla 41071, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

Concentrated Solar Power
Natural carbonates
Multicycle conversion
CaL-CSP storage
CaL-CO₂ capture
Particle size

ABSTRACT

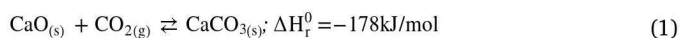
The present work is focused on thermochemical energy storage (TCES) in Concentrated Solar Power (CSP) plants by means of the Calcium-Looping (CaL) process using cheap, abundant and non-toxic natural carbonate minerals. CaL conditions for CSP storage involve calcination of CaCO₃ in the solar receiver at relatively low temperature whereas carbonation of CaO is carried out at high temperature and high CO₂ concentration to use the heat of reaction for power production by means of a CO₂ closed power cycle. Under these conditions, large CaO particles derived from limestone to be used in industrial processes are rapidly deactivated due to pore-plugging, which limits the extent of the reaction. This is favored by the relatively small pores of the CaO skeleton generated by low temperature calcination, the large thickness of the CaCO₃ layer built upon the CaO surface and the very fast carbonation kinetics. On the other hand, at CaL conditions for CSP storage does not limit carbonation of CaO derived from dolomite (dolime). Dolime is shown to exhibit a high multicycle conversion regardless of particle size, which is explained by the presence of inert MgO grains that allow the reacting gas to percolate inside the porous particles.

1. Introduction

It is widely accepted that the massive deployment of power generation from renewable energy sources is one of the essential measures urgently needed to mitigate global warming [1]. Among the different renewable energies, concentrated solar power (CSP) offers the possibility of large scale electricity generation and relatively low cost energy storage in the form of heat for base load power generation. Nowadays, commercial CSP plants are capable of generating electrical power overnight from the sensible heat stored in molten salts [2–5]. In order to reach a large scale deployment stage, CSP with energy storage needs from cheaper massive energy storage technologies to compete against fossil fuel power plants [6–9]. In this context, *Thermochemical energy storage* (TCES) is being currently investigated as a possible alternative to CSP storage in molten salts. TCES basically consists of using the high temperatures achievable in CSP (up to ~1000 °C in CSP with tower technology) to carry out an endothermic chemical reaction. The by-products of the reaction are separately stored and brought together to carry out the reverse exothermic reaction on demand. Main general advantages of TCES systems are the high energy density potentially attainable and the possibility of storing energy in the long term [10–13]. Among diverse alternatives currently under research, the

Calcium-Looping (CaL) process based on the calcination/carbonation of CaCO₃ offers a great potential as it relies on the use of extremely cheap, widely abundant and non-toxic materials such as natural carbonate minerals [14].

The Calcium-Looping (CaL) process has been widely investigated in the last few years for CO₂ capture in coal fired power plants [15]. CO₂ capture is performed in this process by the exothermic carbonation reaction of CaO (Eq. (1)).



The reaction takes place inside a high temperature fluidized bed reactor (T~650 °C) wherein the post-combustion flue gas at atmospheric pressure carries a CO₂ concentration around 15% by volume. Once CaO particles are carbonated, they are transported into a second reactor (calciner) where CaO is regenerated by calcination under high CO₂ partial pressure and high temperatures (T~950 °C). Thus, CO₂ at high concentration can be extracted from the calciner to be compressed and sequestered or stored for other uses. The CaO particles regenerated from calcination are recirculated into the carbonator to be used in a new cycle.

The use of the CaL process in CSP plants for TCES was early proposed in the late 1970s [16–18] and has gained renewed interest in

* Corresponding author.

E-mail address: jmillan@us.es (J. Manuel Valverde).

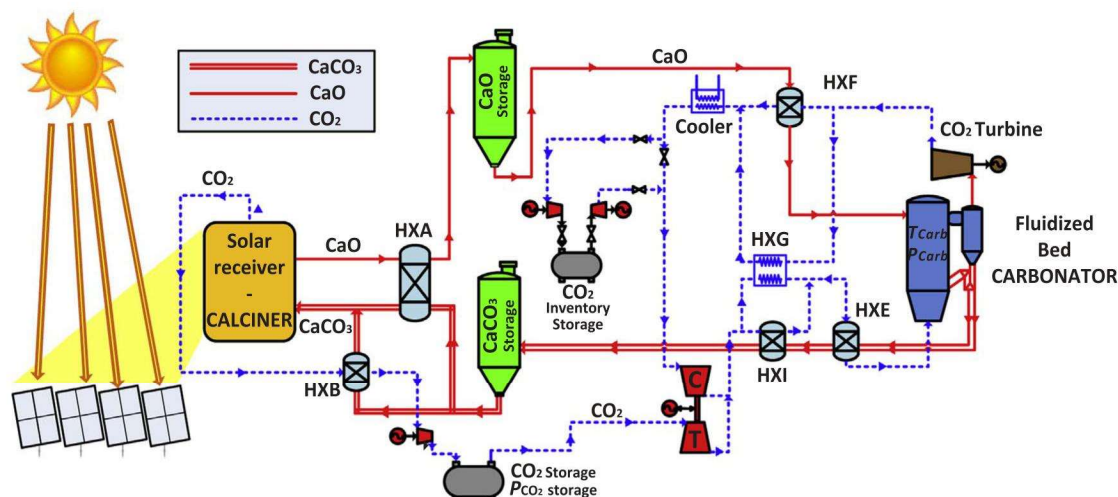


Fig. 1. Calcium-Looping thermochemical energy storage system for concentrated solar power plants. The integration scheme is developed in Ref. [14], where the interested reader may find additional details.

the last years [11,14,19,20]. Fig. 1 shows an example of CaL-CSP integration scheme recently proposed with potentially high global efficiency [14,21]. The system essentially consists of a power unit, a solar calciner, a carbonator, a CO_2 compression-storage system and two reservoirs for both CaO and CaCO_3 storage. The process starts with calcination of CaCO_3 particles in a fluidized bed reactor (calciner) using concentrated solar energy as the source of heat. Once calcination occurs, sensible heat of the reaction products (CaO and CO_2) is recovered by heat exchangers before storing them separately. Conditions and time of storage can be adapted to power demand. When needed, CaO and CO_2 are circulated to the carbonator where the heat used for calcination is recovered through the carbonation reaction enthalpy. This heat is carried by the excess CO_2 not participating in the carbonation reaction to a gas turbine where electricity is generated in a closed cycle. According to process simulations [14], maximum efficiency CaL conditions for the integration into CSP plants according to this scheme are obtained when carbonation of CaO takes place at high temperature (above 850°C) and under high CO_2 partial pressure. It must be remarked that these CaL carbonation conditions are radically different from the optimum conditions corresponding to the CaL process for CO_2 capture.

A potential improvement of the CaL-CSP integration consists of using He in the calciner for reducing the calcination temperature by the enhancement of thermal conductivity of the gas mixture and the great increase of CO_2 diffusivity in He [22,23]. The CO_2/He gas mixture exiting the calciner could be separated by selective membranes currently available at commercial scale [24], allowing the storage of CO_2 in compression tanks and the recirculation of He to be used in the calciner environment. The use of He in the calciner helps the calcination reaction to be fully achieved in short residence times at temperatures of just around 700°C [21], which would make possible the use of relatively cheap solar receivers based on metal alloys in the calciner. Despite the high price and limited availability of He, it must be taken into account that this gas would be used in a closed loop. Further techno-economic analysis should be carried out in future works to assess the effect of possible He losses and membrane separation inefficiency.

Natural limestone (almost pure CaCO_3) is a widely available, low-cost ($\sim 10\$/\text{ton}$) and non-toxic CaO precursor that would help further reducing the cost of the CaL-CSP integration. However, a main potential drawback for the use of natural limestone at industrial scale is the rapid deactivation as widely observed in previous works [25,26] under CO_2 capture conditions. Agglomeration and sintering of the regenerated CaO grains under harsh calcination conditions needed for CO_2 capture drastically reduces the CaO surface area available for carbonation in

short residence times. Most of the strategies proposed to use CaO based sorbents for CO_2 capture involve doping and other treatments to counteract CaO sintering, but the compromise between improving the sorbent performance and the final cost of the technology necessarily requires the use of cheap natural carbonates [27]. On the other hand, a recent work has shown that carbonation/calcination conditions in the CaL process for CSP storage process yield a much higher residual conversion for natural limestone and dolomite derived CaO as compared to CO_2 capture conditions [21], which would lead to a high efficiency of the CaL-CSP integration. In the present work, we explore the influence of a critical parameter on the performance of natural carbonates under CaL-CSP conditions such as particle size. Generally, particle size plays a relevant role in industrial processes based on circulating fluidized beds (CFBs) relying on the efficiency of open cyclone exchangers for separation of the particles from the gas streams to transport solids between different reactors [14]. The collection efficiency of commercial cyclones drops dramatically for particles under $\sim 10\ \mu\text{m}$ in size [28]. Furthermore, the particles trajectories and residence time in the cyclones depend critically on their size. Thus, the typical particle size lower limit to ensure an acceptable efficiency of cyclones is around $50\ \mu\text{m}$ [29].

Most of the investigations focused on the effect of particle size on CaO conversion during carbonation have been carried out under CO_2 capture conditions [30–32]. Under these conditions, the main limitation to carbonation concerning particle size is the diffusion of CO_2 molecules through the pores of the CaO particles. Intraparticle pore diffusion hinders carbonation for particles larger than about $300\ \mu\text{m}$ [33,34]. Taking into account the limitations imposed by elutriation in commercial cyclones and pore diffusion the optimum particle size used in CaL pilot scale plants to capture CO_2 is in the range $100\text{--}300\ \mu\text{m}$ [35–38].

Another important phenomenon that might limit gas-solid reactions concerning particle size is pore-plugging if the pore size is not sufficiently large and carbonation conditions lead to a very fast buildup of a thick CaCO_3 product layer on the surface of the CaO particles. At the harsh calcination conditions used in the CaL cycle to capture CO_2 for sorbent regeneration (high temperatures and high CO_2 concentration), the CaO structure becomes quite sintered with large pores (usually above $\sim 100\ \text{nm}$) [39,40] as compared with the thickness of the carbonate layer built up on the surface ($\sim 40\text{--}60\ \text{nm}$) [41] during the chemically controlled fast reaction phase. Thus, pore-plugging rarely poses a limitation for carbonation under CaL conditions for CO_2 capture. In the present work, we investigate whether pore plugging might limit carbonation of natural carbonates in the CaL process at conditions for CSP storage detailed above. Under these conditions,

calcination is carried out at relatively low temperatures, which would lead to a high porosity CaO skeleton, whereas carbonation occurs at high temperature under high CO₂ concentration leading to the formation of a thick CaCO₃ product layer upon the CaO surface in a chemically controlled and quite fast reaction regime [42]. Thus, it might be foreseen that these conditions favor pore plugging, which would pose a limit to carbonation for particles large enough to be used in CFB reactors. This potentially serious drawback for the practical integration of the CaL process in CSP plants is addressed in this manuscript.

2. Experimental

2.1. Materials

The natural carbonate minerals analyzed in our work were: limestone (99.8 wt% CaCO₃) from Matagallar quarry in Pedrera (Sevilla, Spain) supplied by Segura S.L., calcitic marble (99.4 wt% CaCO₃) from Purchena (Almería, Spain) supplied by Omya Clariana and dolomite (94.4 wt% CaMg(CO₃)₂ and 5 wt% CaCO₃) from Bueres (Asturias, Spain) provided by Dolomitas del Norte (Spain). All the samples were originally received in powder form and were sieved (mesh size 45 µm) in order to analyze the multicycle CaO carbonation behavior for particles in different sizes range (< 45 and > 45 µm). This mesh size has been chosen as a typical low limit to ensure efficient gas-solid separation in commercial cyclones to be used in the commercial application. Particle size upper limit was below 300 µm allowing us to dismiss carbonation hindrance by resistance to intraparticle pore diffusion [43].

2.2. Characterization methods

Multicycle carbonation/calcination tests were carried out using a Q5000IR thermogravimetric analyzer (TA Instruments) provided with a high sensitivity balance (< 0.1 µg) and a furnace heated by IR halogen lamps, which allows for high heating/cooling rates of up to 300 °C/min and stable isotherms. Under CaL-CSP storage conditions (CaL-CSP test) the experiments were started by a precalcination stage from room temperature to the calcination temperature (725 °C), at 300 °C/min under helium atmosphere. Then, the temperature was increased at 300 °C/min to 850 °C to carry out the carbonation stage under a pure CO₂ atmosphere during 5 min followed by a quick decrease of temperature at 300 °C/min down to 725 °C, which was kept for 5 min for CaO regeneration by changing the gas to pure He. After carbonation and calcination the temperature was decreased down to 300 °C and kept for 2 min in a He atmosphere. This cooling stage was aimed at mimicking the extraction of sensible heat from the solids after calcination and before being stored as would be the case in the practical application. At this point, pure CO₂ atmosphere was introduced to repeat the cycle through a carbonation stage. A total of 20 carbonation/calcination cycles were run for each sample. For comparison, multicycle CO₂ capture tests were also carried out by employing CaL-CO₂ capture conditions involving carbonation at 650 °C under a 15% CO₂/85% air v/v atmosphere and calcination at 950 °C under high CO₂ concentration (70% CO₂/30% air v/v) at atmospheric pressure, as well as high cooling/heating rates (300 °C/min). Short residence times (5 min) for both calcination and carbonation stages were used as expected in practice. In order to avoid undesired effects due to CO₂ diffusion resistance across the bulk of the sample, small and similar masses (10 mg) were tested in all cases.

Prior to thermogravimetric analyses, both fractions of sieved dolomite were precalcined under N₂ at 800 °C for 30 min in order to decompose ex-situ CaMg(CO₃)₂ to avoid crepitation phenomena in the TGA apparatus, which is a well-known phenomenon observed especially for relatively large dolomite particles during their decomposition [44]. The ex-situ precalcined samples initially with particles of size >

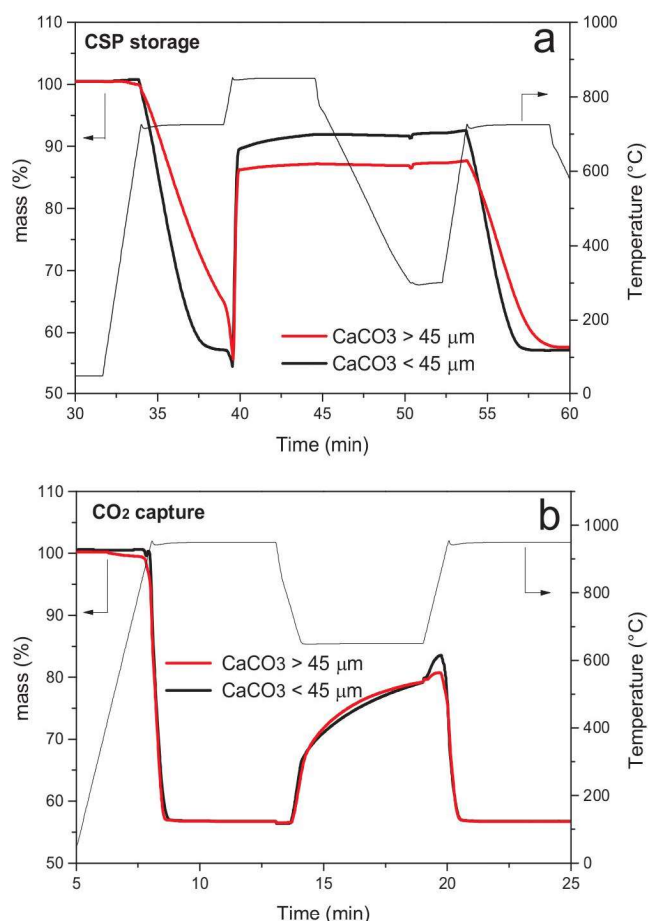


Fig. 2. Time evolution of temperature and sample weight for the first carbonation cycle of CaCO₃ using different particles sizes, under CaL-CSP storage (a) and CaL-CO₂ capture conditions (b), as indicated.

45 µm were checked not to pass across the 45 µm mesh size sieve.

Scanning electron micrographs were acquired using a Hitachi S4800 SEM-FEG microscope. Pore size distributions were analyzed by mercury intrusion porosimetry, performed using an Autopore IV instrument (Micromeritics).

3. Results and discussion

Fig. 2 shows the thermograms recorded for the first cycles at both CaL-CSP storage and CaL-CO₂ capture conditions for marble (qualitatively similar thermograms are observed for limestone). As can be seen in Fig. 2a, first calcination of marble under He is hindered for the larger particles. This may be explained from the relatively high degree of crystallinity of marble, which hampers CO₂ to diffuse out of the solid during decarbonation as observed in previous works [45,46]. In contrast, we observe that calcination is not hindered for dolomite as inert MgO grains would favor CO₂ diffusion through the solid structure as reported in previous studies [21,47]. In this regard, it would be advantageous to use dolomite instead of natural CaCO₃, which may exhibit hindered calcination in the case of high crystallinity materials such as marble. The use of dolomite would favor calcination at relatively lower temperatures and/or shorter residence times.

Concerning the carbonation stage, Fig. 2 demonstrates a critical role of the carbonation conditions on the kinetics of this stage. As well known from previous studies [16,34], carbonation takes place through two well differentiated phases. A first fast reaction controlled phase occurs on the free surface of CaO particles, which is followed by a relatively slower diffusion controlled phase characterized by the counter-current diffusion of CO₃²⁻ cations and O²⁻ anions across the CaCO₃ product layer built up on the CaO surface [31,48]. As seen in Fig. 2a, the fast

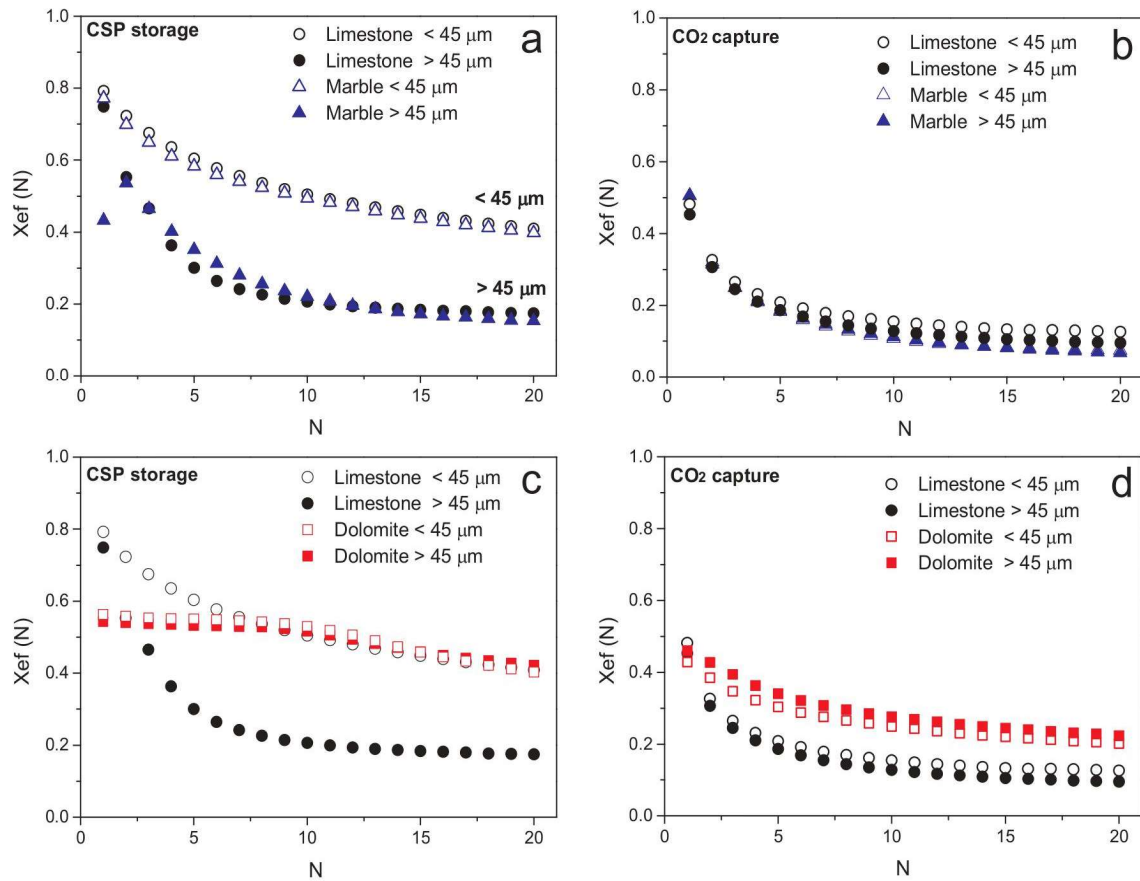


Fig. 3. Multicycle effective conversion (X_{ef}) of sieved limestone and marble samples subjected to CaL cycles under CaL-CSP storage (a) and CaL-CO₂ capture conditions (b), and sieved dolomite compared to limestone under CaL-CSP (c) and CaL-CO₂ capture conditions (d).

reaction controlled phase is the main contribution to CO₂ uptake under carbonation conditions for CSP storage, which can be explained by the high CO₂ concentration and carbonation temperature that enhance the reaction kinetics. In contrast, the fast reaction phase is relatively hindered under carbonation conditions for CO₂ capture (Fig. 2b), which could be explained by the lower CO₂ partial pressure (15% v/v) and lower carbonation temperature but mainly by the harsh calcination conditions for CaO regeneration, which drastically reduce the CaO surface area available for carbonation in the fast reaction controlled stage. On the other hand, the slow diffusion controlled phase is promoted under these CO₂ capture conditions (Fig. 2b). As reported from process simulations [49] on the integration of the CaL process for CO₂ capture, the CO₂ capture efficiency and energy penalty could be improved by prolonging the solids residence time in the carbonator beyond a few minutes due to the relevant role of carbonation in the slower diffusion controlled phase as observed in Fig. 2b. Regarding the integration of the CaL process for CSP storage, our results (Fig. 2a) suggest otherwise. As may be observed in Fig. 2a, carbonation in the slow diffusion controlled phase under CaL-CSP storage conditions is negligible.

In order to quantify the multicycle CaO conversion performance of the materials employed in our work we will use the effective conversion X_{ef} defined as the ratio of the mass of CaO converted in the carbonation stage of each cycle to the total sample mass before carbonation:

$$X_{efN} = \frac{m_{CarbN} - m_N}{m_N} \cdot \frac{W_{CaO}}{W_{CO_2}} \quad (2)$$

where m_N and m_{CarbN} are the masses of the sample before and after carbonation at the Nth-cycle, respectively, and $W_{CaO} = 56$ g/mol and $W_{CO_2} = 44$ g/mol are the molar masses of CaO and CO₂. By using the effective conversion we take into account the possible presence of inert oxides in the material at the CaL conditions employed, as is the case of

MgO for dolomite, which prevents X_{ef} from reaching unity. The quantification of X_{ef} allows thus an objective comparison between the performances of the diverse materials tested regardless of their composition since the relevant parameter for CSP is the energy released per unit mass of material entering the carbonator at the Nth cycle, which is given by X_{efN} times $\Delta H_r / W_{CaO}$ (kJ/g) where $\Delta H_r^0 = -178$ kJ/mol is the reaction enthalpy.

Data on the multicycle effective conversion under CaL-CSP storage and CaL-CO₂ capture conditions for the sieved natural minerals are shown in Fig. 3. Remarkably, a clear difference is observed in the behavior of the different starting carbonates, as well as in the behavior of the different particle size fractions analyzed as depending on the CaL conditions. In the case of CSP storage conditions, the multicycle conversion is severely hindered for both limestone and marble and for particles larger than 45 μm , reaching a conversion value at the 20th-cycle, X_{ef20} , close to 0.16. However, for particles smaller than 45 μm , X_{ef20} is substantially higher for both materials. On the other hand, there is no effect of particle size on the multicycle conversion of CaO derived from limestone and marble when tested under CO₂ capture conditions (Fig. 3b). As seen in previous works [30,31], this small particle size does not pose a limitation under conditions for CO₂ capture.

The much lower conversion values measured under CaL-CO₂ capture conditions (Fig. 3b) as compared to CaL-CSP storage conditions are due to the harsh calcination conditions involved in CO₂ capture (high temperature under high CO₂ concentration) leading to a severe sintering of the CaO grains as the number of cycles increases [15,50]. As reported elsewhere, we observe that these calcination conditions cause a drastic loss of conversion of the formed CaO [40].

The influence of the type of CaL conditions (either for CSP storage or CO₂ capture) on the multicycle conversion performance of CaO as depending on particle size is explainable from the relative thickness of

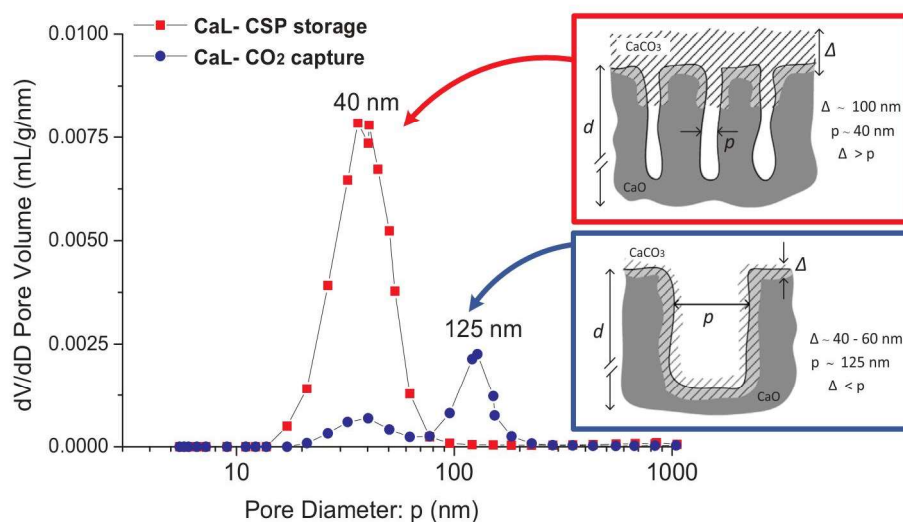


Fig. 4. Pore size distributions measured by Hg intrusion porosimetry of CaO obtained after calcination under pure N₂ at 750 °C and pure CO₂ at 950 °C corresponding to CSP storage and CO₂ capture conditions, respectively. The insets show the growing process of a CaCO₃ layer on a porous CaO particle under CaL-CSP storage and CaL-CO₂ capture conditions leading to pore-plugging for relatively large CaO particles under CSP conditions.

the CaCO₃ layer built upon the CaO surface, as compared to the size of the pores in the CaO skeleton, and the carbonation kinetics in the fast reaction controlled stage (Fig. 4). The fast reaction controlled stage ends up when the CaCO₃ layer built upon the CaO exposed surface

reaches a critical thickness, which is expected to be around 40–50 nm at carbonation conditions for CO₂ capture ($T \sim 650$ °C and 15% vol. concentration) [34]. The thickness of this product layer is increased if the carbonation temperature is increased as is the case at CaL

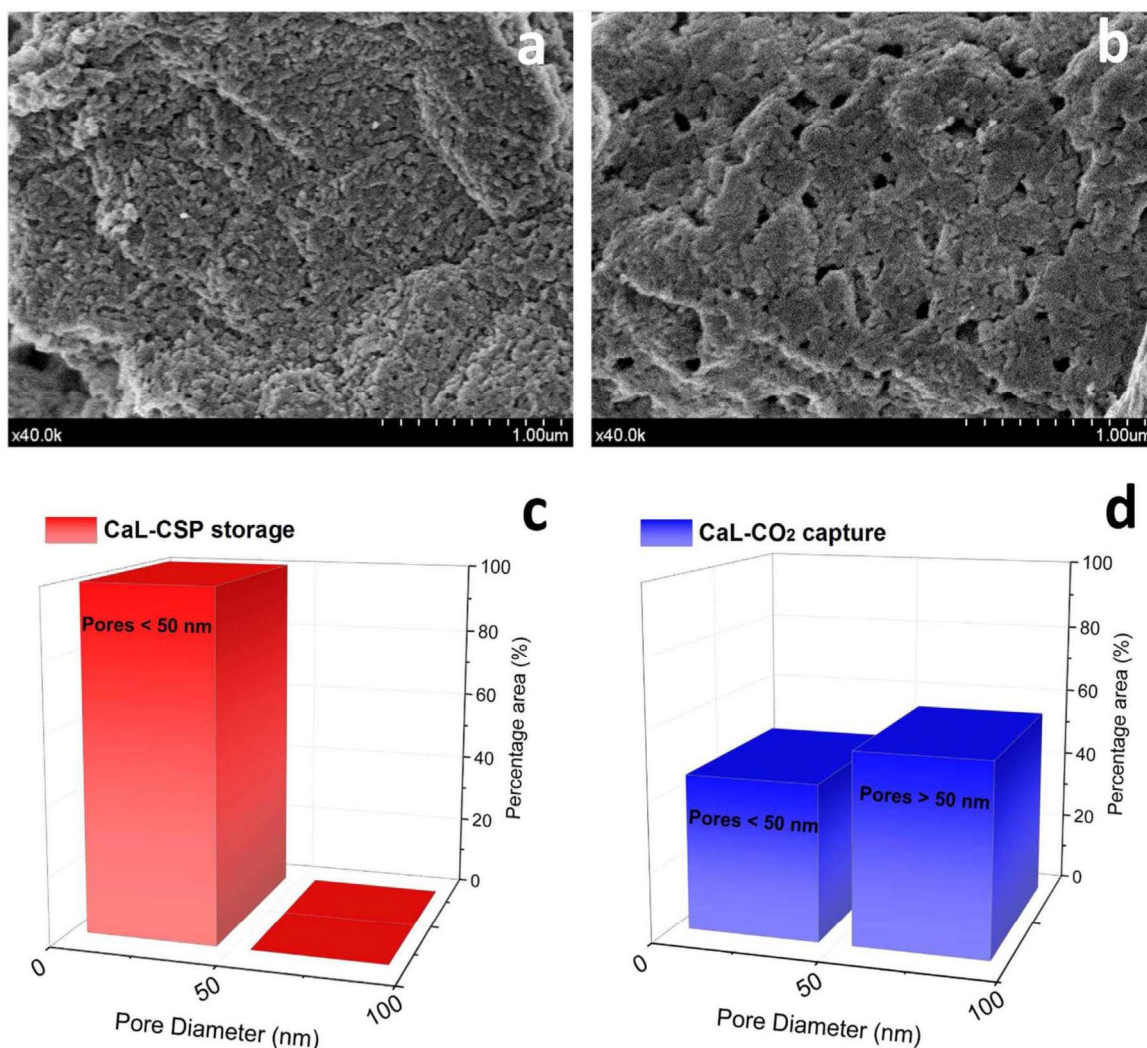


Fig. 5. SEM micrographs of CaO sorbents, derived for natural CaCO₃ (< 45 μm) subjected to CaL cycles after calcination at the 20th-cycle under CaL-CSP storage (a) and CaL-CO₂ capture (b) conditions, and the corresponding pore size distributions obtained from image analysis (c, d).

conditions for CSP storage [42]. Under CaL-CO₂ capture conditions, the CaO structure is severely sintered by the harsh calcination conditions and the typical size of the pores is typically over 100 nm as measured in our work by mercury intrusion porosimetry (Fig. 4), which is smaller than the thickness of the carbonate layer at the end of the reaction controlled stage. Thus, CO₂ molecules may diffuse into the pores of the CaO particles and pore-plugging would not pose a limitation to carbonation in the fast chemically controlled stage. On the other hand, the size of the pores generated in the CaO skeleton formed by calcination in the absence of CO₂ in the calciner environment at relatively low temperatures (as is the case for CSP storage conditions) is typically on the order of tens of nanometers (Fig. 4), whereas the thickness of the CaCO₃ layer generated at the high carbonation temperature under high CO₂ concentration can be over 100 nm [42]. Moreover, this carbonate layer is very rapidly formed due to the fast reaction kinetics at the high carbonation temperatures used for CSP storage as seen in Fig. 2. The external surface area of the CaO grains derived from calcination at CaL-CSP storage conditions would thus become quickly plugged, which impedes the access of CO₂ to the internal surface area of the CaO skeleton.

Fig. 5 shows SEM micrographs representative of the surface morphology of CaO derived from limestone and marble after calcination at the 20th-cycle under CaL-CSP storage and CaL-CO₂ capture conditions, respectively. As may be seen, the pores observable for the CaO particles cycled under CaL-CSP storage conditions show a size on the order of tens of nanometers (Fig. 5a) in contrast with the wider pores (~100 nm) observable in the highly sintered CaO particles after being cycled under CaL-CO₂ capture conditions (Fig. 5b).

SEM micrographs shown in Fig. 6 illustrate the effect of particle size on the morphology of the CaO particles derived from CaCO₃ and cycled

under CaL-CSP storage conditions. As can be observed, the CaO grains appear more sintered for the starting CaCO₃ sample with particles larger than 45 μm (Fig. 6a), which is consistent with the pronounced deactivation experienced by this sample. Arguably, the CaO pores that become plugged by the product layer in the case of the larger particles are prone to sinter in the successive calcinations, which progressively reduce the CaO surface area available for carbonation. In contrast, the pores of the smaller particles (< 45 μm) would be fully accessible to the CO₂, which leads to carbonation of the whole available CaO surface. Thus, the thick CaCO₃ layer formed by carbonation is regenerated into a relatively porous CaO skeleton in each calcination stage of the cycles, which would explain the relatively high porosity of these samples as observed in the SEM pictures even after 20 cycles (Fig. 6b).

As a rule of thumb, optimum operation of CFB reactors and commercial cyclones to recover the solids from the gas streams requires using particles of size on the order of 100 μm or larger [38]. Thus, the limitation posed by particle size (in the range of tens of microns) observed in our work for the natural calcium carbonate mineral under CaL-CSP storage conditions is a potentially relevant issue for the integration of the CaL process into CSP plants. However, our results indicate also that the multicycle behavior of dolomite is totally different from that of the natural calcium carbonates, limestone and marble, described above. Fig. 3c and d show multicycle effective conversion data for dolomite samples tested under CSP storage and CO₂ capture conditions, respectively. As can be seen, the effective conversion of dolomite is rather high despite the presence of MgO grains inert to carbonation at the CaL conditions used. As reported in previous works [45,51], these inert grains contribute to stabilizing the CaO structure by mitigating aggregation and sintering of the CaO grains. Moreover, in contrast with the behavior of natural CaCO₃, particle size (in the range of tens of microns) does not limit carbonation under CaL-CSP storage conditions, as seen from the multicycle effective conversion data obtained for particles of size in the different ranges tested (Fig. 3c). It may be thus argued that the presence of inert MgO grains would help also mitigate pore-plugging. Presumably, CO₂ molecules would find a path across the pores between these inert MgO grains to percolate inside the particles for carbonating the whole available CaO surface. SEM micrographs in Fig. 7 reveal a noticeable segregation of the MgO and CaO grains that takes place in the dolomite samples tested under CaL-CSP storage conditions (Fig. 7a). These wide MgO domains could favor the diffusion of CO₂ to the interior of the particles, thus allowing for a high multicycle effective conversion even in the case of the relatively large particles to be employed in the practical application.

4. Conclusions

The present work shows the relevant limitation posed by pore-plugging for the multicycle conversion of CaO derived from natural CaCO₃ minerals such as limestone and marble when cycled at CaL conditions for CSP storage involving carbonation at high temperature/high CO₂ concentration and calcination at low temperature. Pore-plugging causes a substantial drop of the multicycle conversion of CaO derived from these natural calcium carbonate particles larger than about 50 μm , which should be necessarily employed in the practical application due to technical limitations imposed by the use of CFB reactors and commercial cyclones. On the other hand, it has been seen that pore-plugging is not a limiting mechanism in the case of dolomite arguably due to the presence of inert MgO domains, which helps the diffusion of CO₂ into the inner pores of the CaO particles. Moreover, calcination at low temperatures is enhanced for dolomite as compared to natural CaCO₃ minerals, for which calcination can be hindered in the case of high crystallinity samples and relatively large particles. It may be thus concluded that, regarding the multicycle conversion of the material, the use of dolomite would be a more advantageous alternative for the integration of the CaL process into CSP plants.

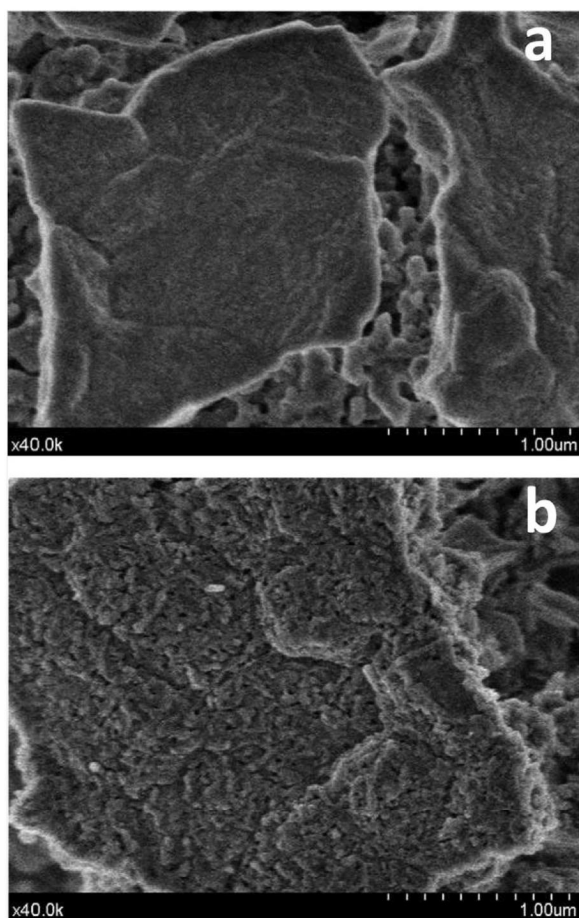


Fig. 6. SEM micrographs obtained for natural CaCO₃ particles subjected to CaL cycles after calcination at the 20th-cycle under CaL-CSP storage conditions: (a) > 45 μm ; (b) < 45 μm .

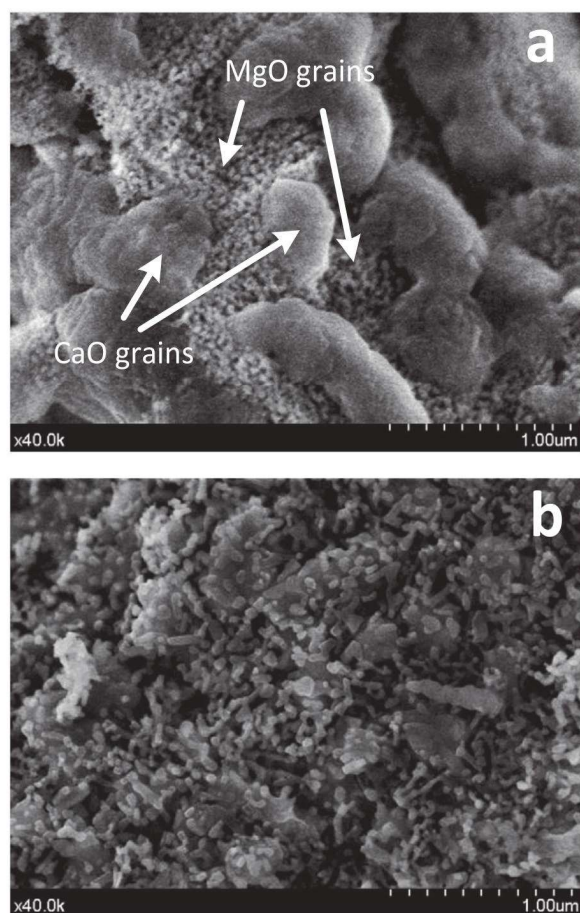


Fig. 7. SEM micrographs obtained for dolomite (< 45 μm) subjected to CaL cycles after calcination at the 20th-cycle under CaL-CSP storage (a) and CaL- CO_2 capture (b) conditions.

Acknowledgments

This work was supported by the Spanish Government Agency Ministerio de Economía y Competitividad and FEDER funds (contracts CTQ2014-52763-C2-1-R and CTQ2014-52763-C2-2-R) and Andalusian Regional Government (Junta de Andalucía-FEDER contract TEP-7858). One of the authors (PESJ) is supported by a Marie Curie–Junta de Andalucía Posdoc Talentia grant. The authors also thank VPPI-US for the AP current contract. We gratefully acknowledge the Functional Characterization, XRD and SEM services of the Innovation, Technology and Research Center of the University of Seville (CITIUS).

References

- [1] S. Chu, A. Majumdar, Opportunities and challenges for a sustainable energy future, *Nature* 488 (2012) 294–303.
- [2] H.L. Zhang, J. Baeyens, J. Degève, G. Caceres, Concentrated solar power plants: review and design methodology, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 22 (2013) 466–481.
- [3] A.G. Fernández, S. Ushak, H. Galleguillos, F.J. Pérez, Development of new molten salts with LiNO_3 and $\text{Ca(NO}_3)_2$ for energy storage in CSP plants, *Appl. Energy* 119 (2014) 131–140.
- [4] L. Sang, M. Cai, Y. Zhao, N. Ren, Y. Wu, C. Burda, Mixed metal carbonates/hydroxides for concentrating solar power analyzed with DSC and XRD, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 140 (2015) 167–173.
- [5] Y.-t. Wu, Y. Li, N. Ren, C.-f. Ma, Improving the thermal properties of NaNO_3 - KNO_3 for concentrating solar power by adding additives, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 160 (2017) 263–268.
- [6] D. Barlev, R. Vidu, P. Stroeve, Innovation in concentrated solar power, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 95 (2011) 2703–2725.
- [7] V. Siva Reddy, S.C. Kaushik, K.R. Ranjan, S.K. Tyagi, State-of-the-art of solar thermal power plants—a review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 27 (2013) 258–273.
- [8] S. Kuravi, J. Trahan, D.Y. Goswami, M.M. Rahman, E.K. Stefanakos, Thermal energy storage technologies and systems for concentrating solar power plants, *Prog. Energy Combust. Sci.* 39 (2013) 285–319.
- [9] Y. Jemmal, N. Zari, M. Maaroufi, Thermophysical and chemical analysis of gneiss rock as low cost candidate material for thermal energy storage in concentrated solar power plants, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 157 (2016) 377–382.
- [10] K.E. N'Tsoukpoe, H. Liu, N. Le Pierrès, L. Luo, A review on long-term sorption solar energy storage, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 13 (2009) 2385–2396.
- [11] P. Pardo, A. Deydier, Z. Anxionnaz-Minvielle, S. Rougé, M. Cabassud, P. Cognet, A review on high temperature thermochemical heat energy storage, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 32 (2014) 591–610.
- [12] H.Ö. Paksoy, *Thermal Energy Storage for Sustainable Energy Consumption: Fundamentals, Case Studies and Design*, Springer, Netherlands, 2007.
- [13] T.M.I. Mahlia, T.J. Saktisahdan, A. Jannifar, M.H. Hasan, H.S.C. Matseelar, A review of available methods and development on energy storage; Technology update, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 33 (2014) 532–545.
- [14] R. Chacartegui, A. Alovio, C. Ortiz, J.M. Valverde, V. Verda, J.A. Becerra, Thermochemical energy storage of concentrated solar power by integration of the calcium looping process and a CO_2 power cycle, *Appl. Energy* 173 (2016) 589–605.
- [15] J. Blamey, E.J. Anthony, J. Wang, P.S. Fennell, The calcium looping cycle for large-scale CO_2 capture, *Progress. Energy Combust. Sci.* 36 (2010) 260–279.
- [16] R. Barker, The reversibility of the reaction $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$, *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 23 (1973) 733–742.
- [17] R. Barker, The reactivity of calcium oxide towards carbon dioxide and its use for energy storage, *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 24 (1974) 221–227.
- [18] G. Flamant, D. Hernandez, C. Bonet, J.-P. Traverse, Experimental aspects of the thermochemical conversion of solar energy; Decarbonation of CaCO_3 , *Sol. Energy* 24 (1980) 385–395.
- [19] J. Cot-Gores, A. Castell, L.F. Cabeza, Thermochemical energy storage and conversion: a state-of-the-art review of the experimental research under practical conditions, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 5207–5224.
- [20] R. Chacartegui, et al. Sistema de almacenamiento de energía termoquímica a partir de una fuente térmica a media temperatura basado en la integración de ciclo calcinación-carbonatación (Calcium Looping) y ciclo cerrado de potencia de CO_2 . Patent P201500493.
- [21] B. Sarrion, J.M. Valverde, A. Perejon, L. Perez-Maqueda, P.E. Sanchez-Jimenez, On the multicycle activity of natural limestone/dolomite for thermochemical energy storage of concentrated solar power, *Energy Technol.* 4 (2016) 1013–1019.
- [22] E.E. Berger, Effect of steam on the decomposition of limestone 1,1, *Ind. Eng. Chem.* 19 (1927) 594–596.
- [23] E.L. Cussler, *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*, Cambridge University Press, 1997.
- [24] E. Taketomo, M. Fujiura, Porous materials for concentration and separation of hydrogen or helium, and process therewith for the separation of the gas, in, Google Patents, 1984.
- [25] B.R. Stanmore, P. Gilot, Review—calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO_2 sequestration, *Fuel Process. Technol.* 86 (2005) 1707–1743.
- [26] P. Sun, J.R. Grace, C.J. Lim, E.J. Anthony, The effect of CaO sintering on cyclic CO_2 capture in energy systems, *AIChE J.* 53 (2007) 2432–2442.
- [27] M. Erans, V. Manovic, E.J. Anthony, Calcium looping sorbents for CO_2 capture, *Appl. Energy* 180 (2016) 722–742.
- [28] B. Zhao, Y. Su, J. Zhang, Simulation of gas flow pattern and separation efficiency in cyclone with conventional single and spiral double inlet configuration, *Chem. Eng. Res. Des.* 84 (2006) 1158–1165.
- [29] R. Utikar, N. Darmawan, M. Tade, Q. Li, G. Evans, M. Glenney, V. Pareek, *Hydrodyn. Simul. Cyclone Sep.* (2010).
- [30] J.C. Abanades, D. Alvarez, Conversion limits in the reaction of CO_2 with lime, *Energy Fuels* 17 (2003) 308–315.
- [31] S.K. Bhatia, D.D. Perlmutter, Effect of the product layer on the kinetics of the CO_2 -lime reaction, *AIChE J.* 29 (1983) 79–86.
- [32] Y. Li, C. Zhao, H. Chen, Y. Liu, Enhancement of Ca-based sorbent multicyclic behavior in Ca looping process for CO_2 separation, *Chem. Eng. Technol.* 32 (2009) 548–555.
- [33] G.S. Grasa, J.C. Abanades, M. Alonso, B. González, Reactivity of highly cycled particles of CaO in a carbonation/calcination loop, *Chem. Eng. J.* 137 (2008) 561–567.
- [34] G. Grasa, R. Murillo, M. Alonso, J.C. Abanades, Application of the random pore model to the carbonation cyclic reaction, *AIChE J.* 55 (2009) 1246–1255.
- [35] H. Dieter, C. Hawthorne, M. Zieba, G. Scheffknecht, Progress in calcium looping post combustion CO_2 capture: successful pilot scale demonstration, *Energy Procedia* 37 (2013) 48–56.
- [36] B. Arias, M.E. Diego, J.C. Abanades, M. Lorenzo, L. Diaz, D. Martínez, J. Alvarez, A. Sánchez-Biezma, Demonstration of steady state CO_2 capture in a 1.7 MWth calcium looping pilot, *Int. J. Greenh. Gas. Control* 18 (2013) 237–245.
- [37] J. Ströhle, M. Junk, J. Kremer, A. Galloy, B. Eppele, Carbonate looping experiments in a 1 MWth pilot plant and model validation, *Fuel* 127 (2014) 13–22.
- [38] D.P. Hanak, E.J. Anthony, V. Manovic, A review of developments in pilot-plant testing and modelling of calcium looping process for CO_2 capture from power generation systems, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 2199–2249.
- [39] D. Alvarez, J.C. Abanades, Pore-size and shape effects on the recarbonation performance of calcium oxide submitted to repeated calcination/recarbonation cycles, *Energy Fuels* 19 (2005) 270–278.
- [40] J.M. Valverde, P.E. Sanchez-Jimenez, L.A. Perez-Maqueda, Limestone calcination nearby equilibrium: kinetics, CaO crystal structure, sintering and reactivity, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 1623–1641.
- [41] D. Alvarez, J. Carlos Abanades, Determination of the critical product layer thickness in the reaction of CaO with CO_2 , *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 5608–5615.
- [42] Z.S. Li, F. Fang, X.Y. Tang, N.S. Cai, Effect of temperature on the carbonation reaction of CaO with CO_2 , *Energy Fuels* 26 (2012) 2473–2482.

- [43] F. García-Labiano, A. Abad, L.F. de Diego, P. Gayán, J. Adánez, Calcination of calcium-based sorbents at pressure in a broad range of CO₂ concentrations, *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002) 2381–2393.
- [44] J.M. Valverde, P.E. Sanchez-Jimenez, L.A. Perez-Maqueda, Ca-looping for post-combustion CO₂ capture: a comparative analysis on the performances of dolomite and limestone, *Appl. Energy* 138 (2015) 202–215.
- [45] A. de la Calle Martos, J.M. Valverde, P.E. Sanchez-Jimenez, A. Perejon, C. Garcia-Garrido, L.A. Perez-Maqueda, Effect of dolomite decomposition under CO₂ on its multicycle CO₂ capture behaviour under calcium looping conditions, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 16325–16336.
- [46] P.E. Sanchez-Jimenez, J.M. Valverde, A. Perejón, A. de la Calle, S. Medina, L.A. Pérez-Maqueda, Influence of ball milling on CaO crystal growth during limestone and dolomite calcination: effect on CO₂ capture at Calcium Looping conditions, *Cryst. Growth Des.* 16 (12) (2016) 7025–7036, <http://dx.doi.org/10.1021/acs.cgd.6b01228>.
- [47] J.M. Valverde, A. Perejon, S. Medina, L.A. Perez-Maqueda, Thermal decomposition of dolomite under CO₂: insights from TGA and in situ XRD analysis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 30162–30176.
- [48] Z. Sun, S. Luo, P. Qi, L.-S. Fan, Ionic diffusion through calcite (CaCO₃) layer during the reaction of CaO and CO₂, *Chem. Eng. Sci.* 81 (2012) 164–168.
- [49] C. Ortiz, R. Chacartegui, J.M. Valverde, J.A. Becerra, L.A. Perez-Maqueda, A new model of the carbonator reactor in the calcium looping technology for post-combustion CO₂ capture, *Fuel* 160 (2015) 328–338.
- [50] V. Manovic, J.-P. Charland, J. Blamey, P.S. Fennell, D.Y. Lu, E.J. Anthony, Influence of calcination conditions on carrying capacity of CaO-based sorbent in CO₂ looping cycles, *Fuel* 88 (2009) 1893–1900.
- [51] A. Perejón, J. Miranda-Pizarro, L.A. Pérez-Maqueda, J.M. Valverde, On the relevant role of solids residence time on their CO₂ capture performance in the calcium looping technology, *Energy* 113 (2016) 160–171.

Role of Calcium Looping conditions on the performance of natural and synthetic Ca-based materials for energy storage

Beatriz Sarrión^a, Antonio Perejón^{a,b,*}, Pedro E. Sánchez-Jiménez^a, Luis A. Pérez-Maqueda^a, José Manuel Valverde^c

^aInstituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (C.S.I.C.-Universidad de Sevilla). C. Américo Vespucio 49, Sevilla 41092. Spain.

^bDepartamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad de Sevilla, Sevilla 41071, Spain.

^cFaculty of Physics, University of Seville, Avenida Reina Mercedes s/n, 41012 Sevilla, Spain.

Abstract

In this work, the multicycle activity of natural CaO precursors (limestone and dolomite) and Ca-based composites ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6/\text{CaCO}_3$ and $\text{ZrO}_2/\text{CaCO}_3$ mixtures) has been studied for Thermochemical Energy Storage (TCES) in Concentrated Solar Power (CSP) plants by means of the Calcium-Looping process (CaL), using two integration schemes proposed elsewhere that differ in the calcination stages. Under CSP-He conditions, calcination for CaO regeneration is performed under pure He at low temperatures (725°C) while under CPS-CO₂ conditions calcination is carried out under pure CO₂ at high temperatures (950°C). The latter avoids the use of selective membranes to separate He from CO₂ even though it requires the use of more expensive materials for solar receptors. Carbonation/calcination conditions drastically affect the multicycle CO₂ uptake of the materials tested. Effective multicycle conversion is higher in CSP-He tests due to the mild conditions employed for calcination, which mitigates CaO sintering. On the other hand, the harsh calcination conditions used in CSP-CO₂ tests enhance sintering of CaO derived from limestone and the $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6/\text{CaCO}_3$ composite due to the low Tammann temperature of $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. CaO sintering is hindered by the presence of inert oxides with high Tammann temperatures, such as ZrO_2 in the $\text{ZrO}_2/\text{CaCO}_3$ composite and MgO in dolomite. Dolomite derived CaO shows high effective conversion values along the carbonation/calcination cycles when tested under both types of conditions, as compared to limestone and the composites, which suggests that the integration scheme based on CSP-CO₂ conditions would be a feasible alternative to CSP-He if natural dolomite were used as CaO precursor.

Keywords: Concentrated Solar Power; limestone; dolomite; $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6/\text{CaCO}_3$ composite; $\text{ZrO}_2/\text{CaCO}_3$ composite; energy storage.

**Corresponding author:*

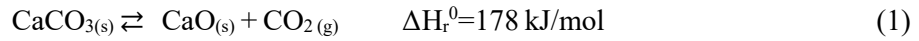
antonio.perejon@icmse.csic.es

1. Introduction

Concentrated solar power (CSP) is a fast developing technology with great potential to store energy at large scale and relatively low cost [1]. Some of the CSP plants currently under operation store energy as sensible heat (thermal energy storage, TES) using molten salts, which allows electricity generation in the absence of direct solar irradiation for periods of several ours [2-5]. However, the use of molten salts imposes serious limitations regarding efficiency and cost mainly due to salt solidification at temperatures in the range 100-200°C, salt degradation at temperatures around 550°C and corrosiveness [6], which hinder the competitiveness of CSP with energy storage.

Thermochemical energy storage (TCES) has been considered as potential alternative to TES. TCES uses heat from concentrated solar irradiation to carry out an endothermic reversible reaction, and the products of the reaction are stored separately. Then, when the energy is required, the reaction byproducts are brought together to carry out the exothermic reverse reaction [7-8]. Among other advantages, TCES may offer high energy densities, high working temperatures and the possibility of storing energy permanently without losses [9-10].

The Calcium Looping (CaL) process, which was already proposed as a concept in the late 1970s [11-16], has been revisited in the last years to be used for TCES in CSP plants [7, 17-18]. This process relies upon the reversible calcination/carbonation reaction of CaCO_3 [19-21], with a storage density of approximately 3.26 GJ/m³ [17, 22]:



One of the main advantages of the CaL process is that it may use widely available, non-toxic and low cost natural materials rich in CaCO_3 such as limestone and dolomite [20, 23-26]. Calcination can be carried out under helium [27], which reduces the calcination temperature below 750°C (Fig. 1a) allowing the use of conventional solar receivers [28]. Previous works have shown that calcination under helium is fast and multicycle activity of the CaO stemming from calcination can be rather high [27, 29-31].

The CSP-CaL integration relies on the coupling of the carbonator to a gas turbine for the production of power by means of a CO_2 closed cycle, which would yield high thermoelectric efficiencies as carbonation under pure CO_2 can be carried out at temperatures close to 900°C [17]. Using He for calcination would require separation of the He/ CO_2 gas mixture released from the calciner. Separation of these gases could be carried out by means of selective membranes due to the differences in molecular size of helium (similar to H_2) and CO_2 . However, the use of membranes may impose an important energy penalty to the system and it is uncertain whether such membranes could work at the gas flow rates required in practice [32]. These potential issues can be circumvented by carrying out calcination under pure CO_2 (Fig. 1b) albeit high temperatures

($\geq 950^\circ\text{C}$) would be needed in this case to achieve full calcination in short residence times, which in addition would adversely affect the activity of the regenerated CaO [33].

One of the main drawbacks of the CaL process is the progressive deactivation of the regenerated CaO as the number of calcination/carbonation cycles is increased mainly due to CaO sintering and pore pugging. The loss of CaO carbonation activity has been widely studied in recent years in the context of the CaL process for CO₂ capture [34-36]. A number of methods have been proposed to enhance the multicycle CaO activity such as hydration [37-39], thermal activation [40-42], mechanical grinding [43-45] and the use of synthetic Ca-based sorbents with enhanced activity [39, 46-48]. Thus, the addition of inert compounds with a high Tamman temperature helps mitigate CaO deactivation [24-25, 49].

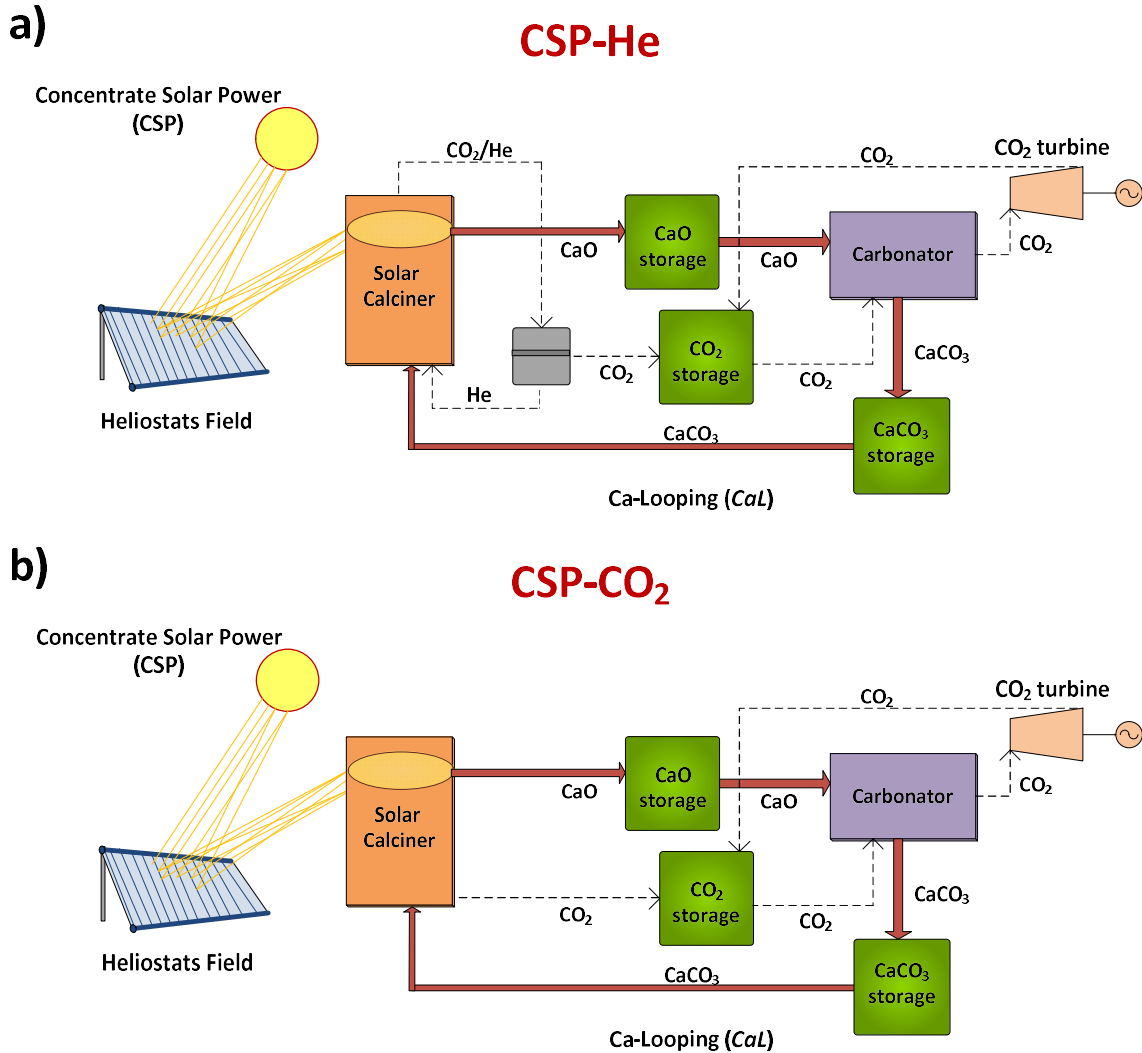


Fig. 1. Flow diagrams of the Calcium-Looping thermochemical energy storage system for Concentrated Solar Power plants. (a) CSP-He conditions and (b) CSP-CO₂ conditions. A detailed description of the integration can be found in ref. [17].

This work is focused on the study of the multicycle activity of natural CaO precursors, such as limestone and dolomite, and Ca-based composites at CaL conditions for energy storage according to the integration schemes depicted in Fig. 1. The composites analyzed are $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6/\text{CaCO}_3$ and $\text{ZrO}_2/\text{CaCO}_3$ mixtures prepared by ball milling, which is a scalable technique for the production of massive amounts of materials as required at the commercial scale [50].

2. Experimental

2.1. Sample preparation

Natural limestone (99.3 wt% CaCO_3) and dolomite (94.4 wt% $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ and 5 wt% CaCO_3) from Taljedi quarry (Gileña, Spain) were employed in our work as natural CaO precursors. Moreover, two composites, $\text{CaCO}_3/\text{ZrO}_2$ and $\text{CaCO}_3/\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, were prepared by milling mixtures of the natural limestone with ZrO_2 (Sigma Aldrich, CAS 14475639) and $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (synthesized for this purpose), respectively, in a mass ratio of 95%/5%.

An Emax high-energy ball mill (Retsch GmbH) was used for the mechanical treatments. The samples were milled in air for 90 s at 1500 rpm using stainless steel jars and 50 stainless steel balls 10 mm diameter. The mass of the sample in each case was 10 g, for a sample to ball mass ratio of 1:20.

For the $\text{CaCO}_3/\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ composite, the $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ compound was prepared following a similar procedure to that presented in [51]. Thus, stoichiometric amounts of limestone and Al_2O_3 (Strem Chemicals, CAS 1344281) were ball milled for 90 s in the Emax ball mill, under the milling conditions described above. The limestone/ Al_2O_3 mixture was then heated at 1350°C for 5 h in air. This led to the formation of pure $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ as confirmed from XRD analysis, which was used for the preparation of the $\text{CaCO}_3/\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ composite [51].

All the samples were sieved to obtain particle sizes above 160 μm of the corresponding oxides. Thus, a precalcination of the powders was carried out at 800°C in air for 30 minutes, and then the powders were sieved using a sieve with a mesh size of 160 μm . The objective of this procedure was obtaining samples whose particle sizes are appropriate to be used in the industrial application where employ circulating fluidized bed reactors will be expectedly employed [52-55].

2.2. Sample characterization

Multicycle calcination/carbonation tests were carried out by means of a thermogravimetric analyzer (TGA) TA Instruments Q5000 IR. The instrument is equipped with a high sensitive balance (<0.1 mg) and a furnace heated with four IR halogen lamps, which allows fast heating and cooling rates necessary to mimic realistic operation conditions. The sample is placed inside a SiC reactor heated by the halogen lamps, thus minimizing undesired heat transfer phenomena.

All the samples were tested under CSP-He and CSP-CO₂ conditions as illustrated in Fig. 1 for a total of 20 carbonation/calcination cycles.

CSP-He tests consisted of calcination at 725°C under pure He and carbonation under pure CO₂ at 850°C. In CSP-CO₂ tests calcination was carried out at 950°C and carbonation at 850°C, both under pure CO₂. Calcination and carbonation stages were held for 5 minutes. Fast heating/cooling rates were applied (300°C/min) to mimic realistic conditions. A fixed small sample mass (10 mg) was used in order to avoid effects due to CO₂ diffusion resistance across the sample bulk [56-57]. Scanning electron microscopy (SEM) micrographs were acquired using a high-resolution Hitachi S4800 FEG microscope. The samples were previously gold-sputtered for 30 s in an Emitech K550 Telstar sputter-coating. X-ray diffraction patterns were collected in a Panalytical X'Pert Pro diffractometer. The instrument works at 45 kV and 40 mA, uses CuK α radiation and is equipped with an X'Celerator detector and a graphite diffracted beam monochromator.

3. Results and discussion

Figure 2 shows the time evolution of temperature and effective conversion X_{eff} for the first cycle of the test made on natural dolomite. Effective conversion at cycle N is defined as the ratio of the CaO mass converted in the carbonation reaction to the total sample mass before carbonation.

$$X_{\text{eff}}(N) = \frac{m_{\text{carb}N} - m_N}{m_N} \cdot \frac{W_{\text{CaO}}}{W_{\text{CO}_2}} \quad (2)$$

where $m_{\text{Carb}N}$ is the sample mass once the carbonation stage is finished and m_N is the total sample mass after calcination in the N-1th cycle. W_{CO_2} (44 g/mol) and W_{CaO} (56 g/mol) are the molar masses of CO₂ and CaO, respectively. Importantly, by using the total mass in equation (2), the effective conversion takes into account the presence of inert compounds in the material (MgO, ZrO₂, CaZrO₃ and Ca₃Al₂O₆ in the case of dolomite and composites used in our work), which must also be handled along with the CaO in the practical application.

As stated in the Experimental section, CSP-CO₂ tests (Figure 2a) were started with a calcination stage (stage I in Fig. 2a) at 950°C under pure CO₂ atmosphere. As may be observed in Figure 2, full calcination of dolomite is achieved from the first cycle. Calcination was followed by the carbonation stage (stage II in Fig. 2a) at 850°C under the same atmosphere. In this stage, the mass increases due to the reaction of CO₂ with the active CaO obtained after calcination and therefore X_{eff} increases to reach a maximum, in the case of dolomite, of 0.526 for the first cycle. On the other hand, the cycles under CSP-He conditions started with a precalcination stage (stage I in Fig. 2b) at 725°C under He, after which carbonation was carried out at 850°C, the same temperature than in CSP-CO₂ conditions, with a maximum value of X_{eff} (stage II) of 0.556 for dolomite.

Interestingly, the shape of the carbonation curve is different as depending on the conditions employed for calcination. This behavior is common to all the studied samples and will be discussed ahead in further detail.

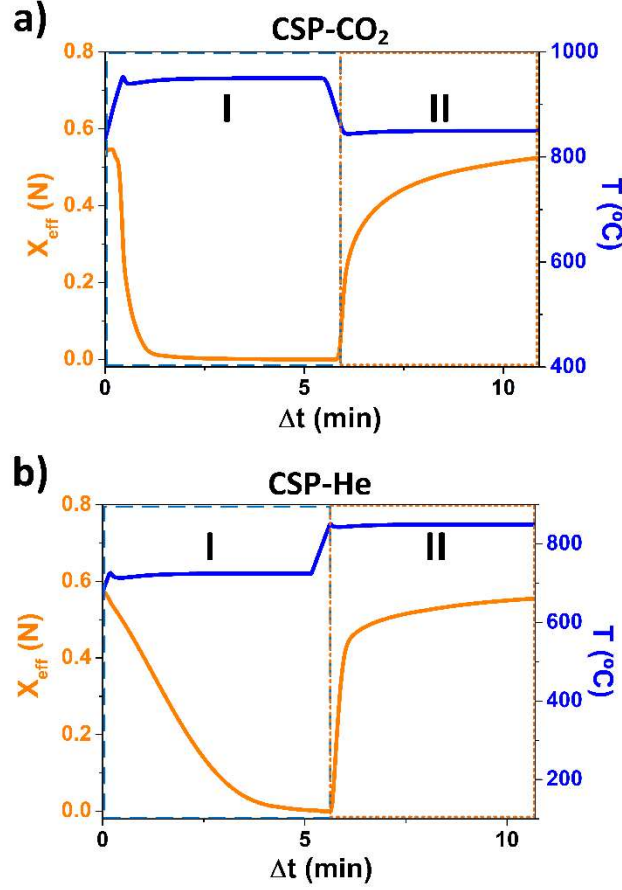


Fig. 2. Time evolution of CaO conversion ($X_{\text{eff}}(N)$) and temperature during a carbonation/calcination cycle under CSP- CO_2 (a) and CSP-He (b) conditions made on dolomite.

Figure 3 shows experimental data on the multicycle effective conversion measured in CSP-He and CSP- CO_2 tests. A relevant observation is that, in all cases, multicycle effective conversions are higher for the tests performed under CSP-He conditions. Presumably, this is related to the harsh calcination conditions (950°C in pure CO_2) used in CSP- CO_2 tests, which greatly enhances CaO sintering, as reported in previous works [34, 36, 58-59], leading to a marked loss of CaO reactivity to carbonation in short residence times as the number of carbonation/calcination cycles increases.

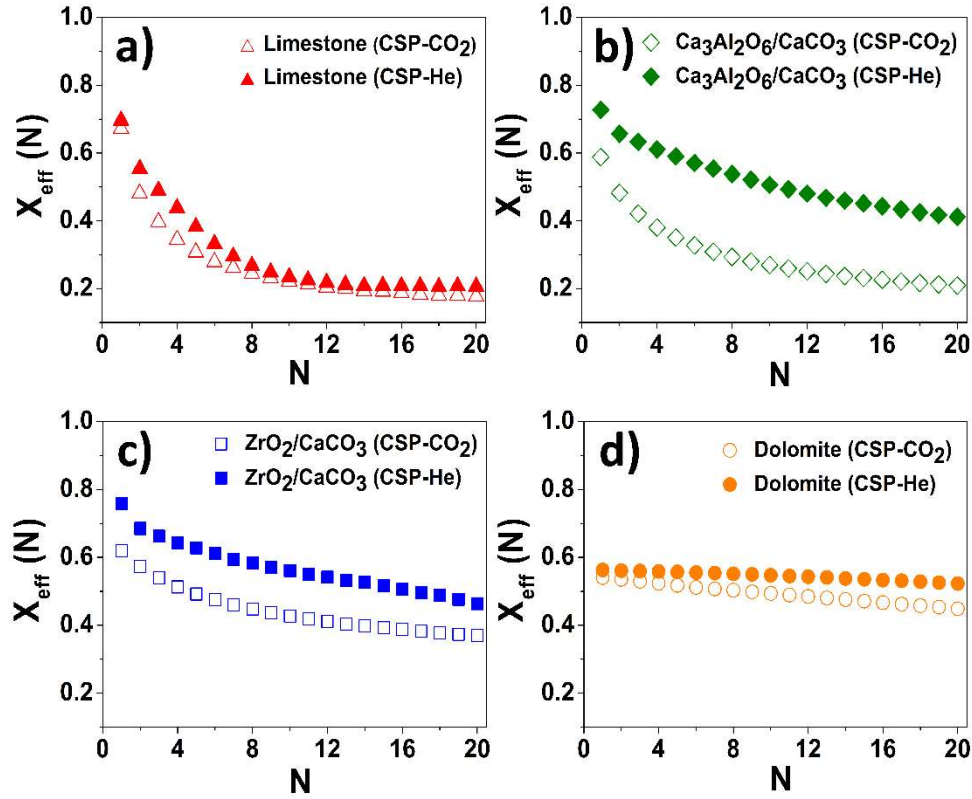


Fig. 3. Multicycle effective conversion data measured for natural limestone (a), $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6/\text{CaCO}_3$ composite (b), $\text{ZrO}_2/\text{CaCO}_3$ composite (c) and dolomite (d) as a function of the number of carbonation/calcination cycles carried out under CSP-He (solid symbols) and CSP-CO₂ (open symbols) conditions.

As may be seen, the effective conversion measured for limestone is just slightly higher for the test performed under CSP-He conditions than for the test carried out under CSP-CO₂ conditions (Figure 3a). Thus, effective conversions at the 20th cycle ($X_{\text{eff}}(20)$) are 0.21 and 0.18 under CSP-He and CSP-CO₂ conditions, respectively.

The adverse effect of using pure CO₂ for calcination is more noticeable in the case of the $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6/\text{CaCO}_3$ and $\text{ZrO}_2/\text{CaCO}_3$ composites. Thus, when $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6/\text{CaCO}_3$ is subjected to the severe calcination conditions imposed in the CSP-CO₂ tests, CaO deactivation is evident from the first cycle reaching a value at the 20th cycle $X_{\text{eff}}(20)$ of 0.18 (Figure 3b), which is similar to the value obtained for limestone (Figure 3a) under these conditions. On the other hand, the value of $X_{\text{eff}}(20)$ is much higher for the test performed under CSP-He conditions ($X_{\text{eff}}(20) = 0.41$). This behavior may be related to the low Tammann temperature of $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ($\sim 771^\circ\text{C}$), which is well below the calcination temperature used in the CSP-CO₂ tests. When the temperature to which a solid is subjected reaches the Tammann temperature (about half the melting temperature on the Kelvin scale), bulk diffusion of atoms in the crystal lattice becomes probable, which promotes sintering. On the other hand, the addition of $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ to limestone produces a notable

improvement on the multicycle effective conversion under CSP-He conditions since calcination is carried out at 725°C, which is below the Tammann temperature $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. In the case of the $\text{ZrO}_2/\text{CaCO}_3$ composite (Figure 3c), the Tammann temperature of ZrO_2 ($\approx 1218^\circ\text{C}$) is quite over the calcination temperature and therefore the inert ZrO_2 grains can help mitigate sintering of the regenerated CaO during calcination. Accordingly, values of effective conversion in CSP- CO_2 and CSP-He tests are close ($X_{\text{eff}}(20) = 0.37$ under CSP- CO_2 conditions whereas it is $X_{\text{eff}}(20) = 0.46$ in CSP-He tests). Interestingly, the curves measured for dolomite in both CSP-He and CSP- CO_2 tests are quite close (Figure 3d), which can be also related to the high Tammann temperature of the MgO ($\approx 1276^\circ\text{C}$) obtained after the first calcination of dolomite. Thus, it has been demonstrated that MgO grains, which remain inert, mitigate sintering and aggregation of the CaO grains during multicycle calcination/carbonation tests under CSP-He conditions as well as under CaL conditions for CO_2 capture [27, 60].

In order to investigate whether chemical reactions or structural changes in the composites might take place during the multicycle carbonation/calcination tests, X-ray diffractograms for $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6/\text{CaCO}_3$ and $\text{ZrO}_2/\text{CaCO}_3$ samples were recorded after being subjected to the 20 CaL cycles in both CSP- CO_2 and CSP-He tests, ending in carbonation (Figure 4). Comparatively, the crystallinity of the samples cycled under CSP- CO_2 conditions is higher than that of the samples cycled under CSP-He conditions, as inferred from the intensity of the diffraction peaks. This may be explained from the harsh calcination conditions used in CSP- CO_2 tests that promote sintering and crystallite growth [58]. In the case of the $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6/\text{CaCO}_3$ composite, the crystalline $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ phase remains present after carrying out the cycles in both CSP conditions (Figures 4a and 4b), which indicates that the aluminate has not reacted throughout the cycles to form another compounds. As expected, the diffraction peaks of the calcium aluminate become more intense and narrow when the material is calcined under more severe conditions (CSP- CO_2 tests). A main observation from Figure 4 is the formation of orthorhombic calcium zirconate (CaZrO_3) in the case of the $\text{ZrO}_2/\text{CaCO}_3$ composite during the CSP- CO_2 tests (Figure 4c). Thus, certain amount of ZrO_2 reacts with CaO by a 1:1 stoichiometry ratio to form CaZrO_3 [61], which withdraws Ca active for carbonation. In contrast, the diffratograms indicate that ZrO_2 does not react with CaO under CSP-He conditions as peaks corresponding to zirconates have not been identified (Figure 4d). Similar results have been obtained by other authors from CaL tests performed for CO_2 capture, in which high calcination temperatures were employed [62-63].

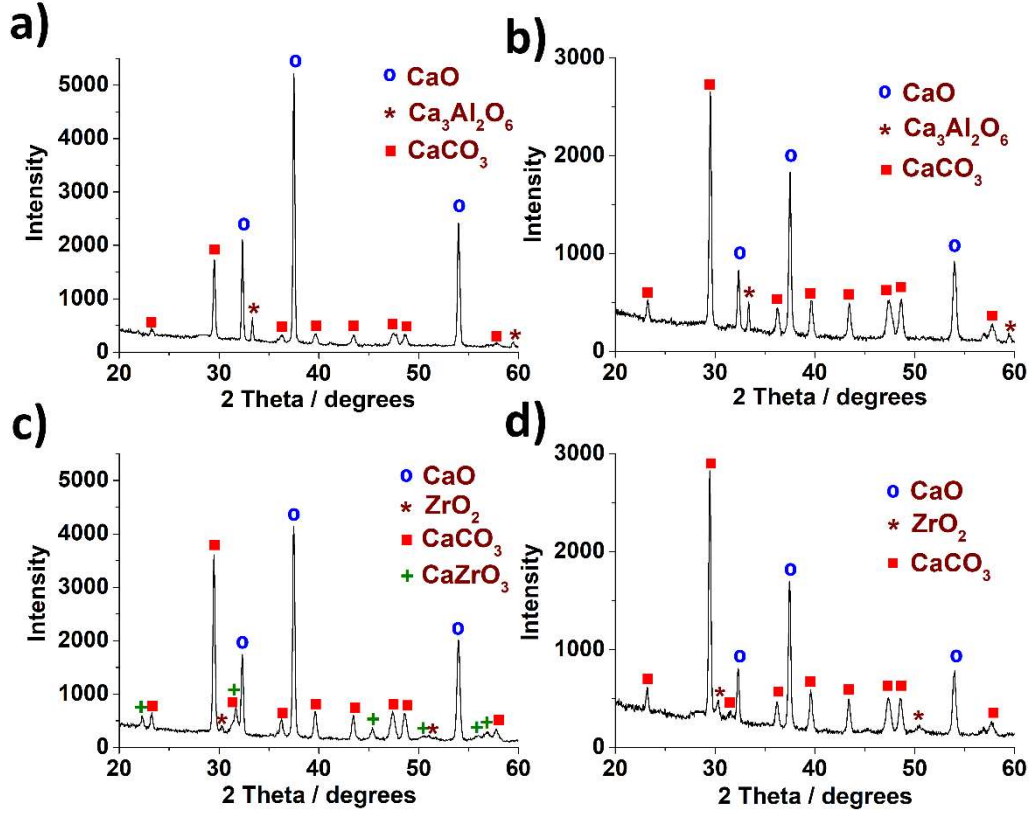


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6/\text{CaCO}_3$ composite (a,b) and the $\text{ZrO}_2/\text{CaCO}_3$ composite (c, d) registered after 20 carbonation/calcination cycles performed under CSP- CO_2 (a, c) and CSP-He (b, d) conditions, ending in carbonation.

Figure 5 shows X-ray diffraction patterns of the composites obtained after the first calcination/carbonation stage in CSP- CO_2 (a, c) and CSP-He tests (b, d). Intensity is plotted in logarithmic scale to highlight the low intensity peaks. For the $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6/\text{CaCO}_3$ composite, only diffraction peaks corresponding to the aluminate, unreacted CaO and CaCO_3 are observed under both types of CSP conditions (Figures 5a and 5b). On the other hand, for the $\text{ZrO}_2/\text{CaCO}_3$ composite, calcium zirconate is formed from the first cycle in CSP- CO_2 tests (Figure 5c), which is favored by the high calcination temperature employed (950°C), whereas such compound is not seen to form in CSP-He tests (Figure 5d).

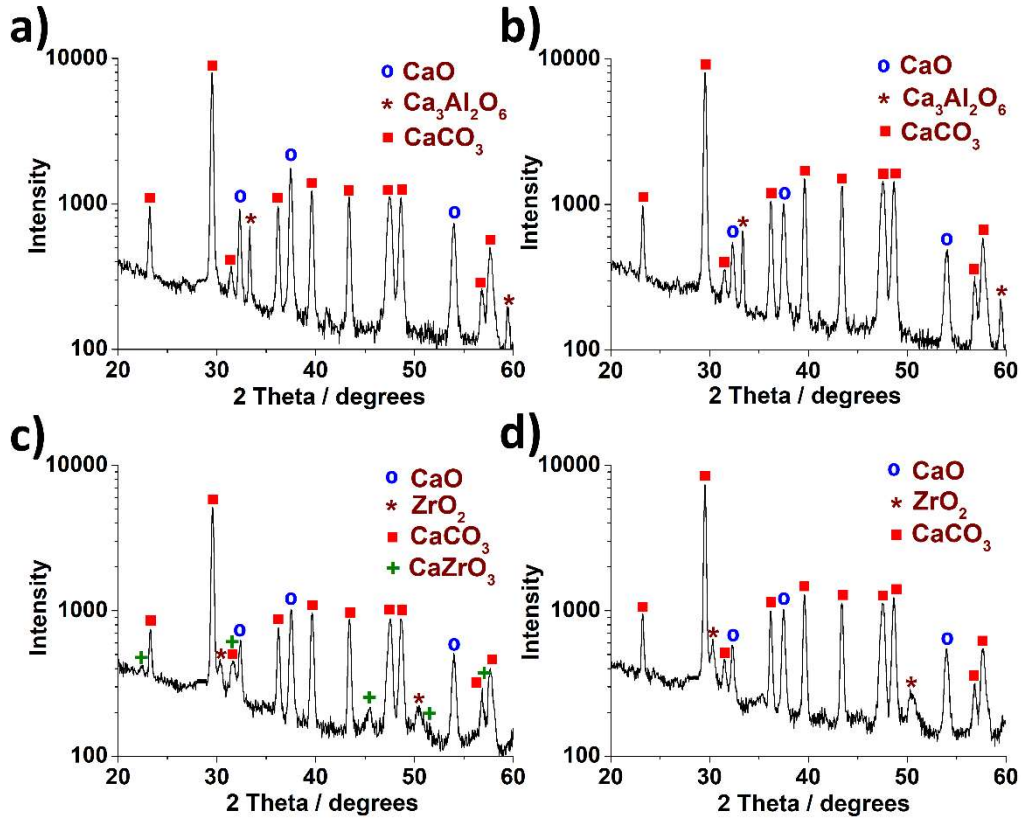


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the Ca₃Al₂O₆/CaCO₃ composite (a, b) and the ZrO₂/CaCO₃ composite (c, d) registered after the first carbonation/calcination cycle performed under CSP-CO₂ (a, c) and CSP-He (b, d) conditions, ending in carbonation.

Figure 6 shows multicycle effective conversion data measured for the four materials in CSP-CO₂ (Figure 6a) and CSP-He (Figure 6b) tests. As stated above, the multicycle performance of the Ca₃Al₂O₆/CaCO₃ composite is very similar to that of natural limestone when tested under CSP-CO₂ conditions (Figure 6a). On the other hand, a much better multicycle activity is obtained for the ZrO₂/CaCO₃ composite despite the partial reaction of ZrO₂ with CaO during calcination. Thus, the value of $X_{\text{eff}}(20)$ for ZrO₂/CaCO₃ is 0.37, which is 16% higher than this value for Ca₃Al₂O₆/CaCO₃. The best multicycle performance is obtained for dolomite, which exhibits almost constant values of X_{eff} as the number of cycles progresses, with values of $X_{\text{eff}}(1)$ and $X_{\text{eff}}(20)$ of 0.54 and 0.45 respectively.

A quite improved multicycle performance is observed for the Ca₃Al₂O₆/CaCO₃ composite when tested under CSP-He conditions (Figure 6b). As stated above, the lower temperatures employed for calcination in these tests prevent this composite from sintering, which exhibits in this case a value of $X_{\text{eff}}(20)$ close to that of the ZrO₂/CaCO₃ composite. Under these CSP-He conditions, dolomite also shows relatively high values of the effective conversion, with the highest X_{eff} values of all materials from the 15th cycle.

The above results suggest that using dolomite would be the most convenient choice for the CSP-CO₂ configuration (Figure 1b) since its effective conversion does not suffer an appreciable drop compared to that obtained under CSP-He conditions.

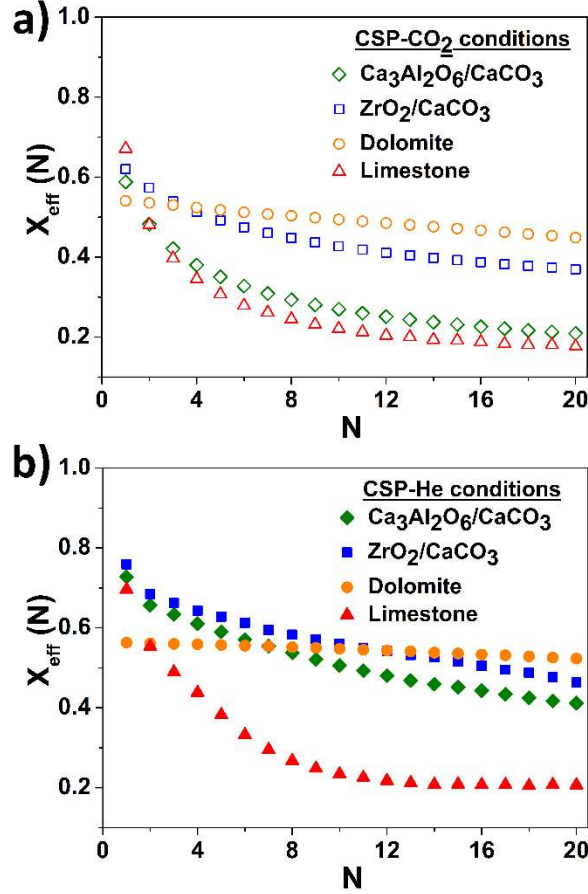


Fig. 6. Multicycle effective conversion data for natural limestone, $Ca_3Al_2O_6/CaCO_3$ composite, $ZrO_2/CaCO_3$ composite and dolomite samples as a function of the number of carbonation/calcination cycles carried out under CSP-CO₂ (a) and CSP-He (b) conditions.

Time evolution of effective conversion measured for each sample during the carbonation and calcination stages at the 1st and 19th cycles are shown in Figure 7. It is well known that carbonation consists of two clearly differentiated stages [64-65]. The first one is a fast reaction controlled phase that occurs at the surface of the CaO particles [33]. Then, a slower diffusion controlled stage takes place, which is limited by the diffusion of CO₂ through the product layer of CaCO₃ built up on the surface of the CaO particles [65-66]. As may be seen in Figure 7, the kinetics of carbonation in both phases is strongly affected by the type of conditions used. Under CSP-CO₂ conditions (Figure 7a), carbonation in the fast reaction controlled phase is significantly hindered already from the first cycle for CaO derived from the composites and dolomite, while such effect is not as significant for limestone. The effective conversion of limestone in the first cycle is higher

than that for the rest of materials. However, the drop of conversion in this fast reaction controlled phase with the number of cycles is for limestone derived CaO and for the $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6/\text{CaCO}_3$ composite more pronounced, as can be observed in Figure 6a. This suggests that the CaO grains suffer a notable sintering during the cycles under CSP- CO_2 conditions, which cannot be mitigated in the case of the $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6/\text{CaCO}_3$ composite due to the low Tamman temperature of $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. The presence of ZrO_2 and CaZrO_3 grains inert to carbonation in the case of the $\text{ZrO}_2/\text{CaCO}_3$ composite and MgO grains in dolomite seems to mitigate the sintering of CaO since the relative contribution of the fast phase to carbonation, which is directly related to the surface area available [57-58], is high even after 19 cycles (Figure 7b). On the other hand, a certain contribution of the slow diffusion controlled phase to carbonation is maintained through the cycles, which is consistent with the fact that the presence of impurities in the form of grains inert to carbonation favors solid-state diffusion [67-68]. As demonstrated in a recent study [30], under CSP-He conditions (Figures 7c and 7d), the major contribution to CO_2 uptake takes place in the fast reaction controlled carbonation phase. However, a small but non negligible contribution of the slow diffusion controlled phase is seen for dolomite and the composites. Although dolomite exhibits a lower effective conversion in the first cycle compared to the rest of materials, its effective conversion remains almost constant along the cycles mainly due to the stable high contribution of the fast phase to carbonation. Thus, carbonation in this phase remains very similar from the 1st to the 19th cycle with also stable but minor contribution of the slow diffusion phase along the cycles.

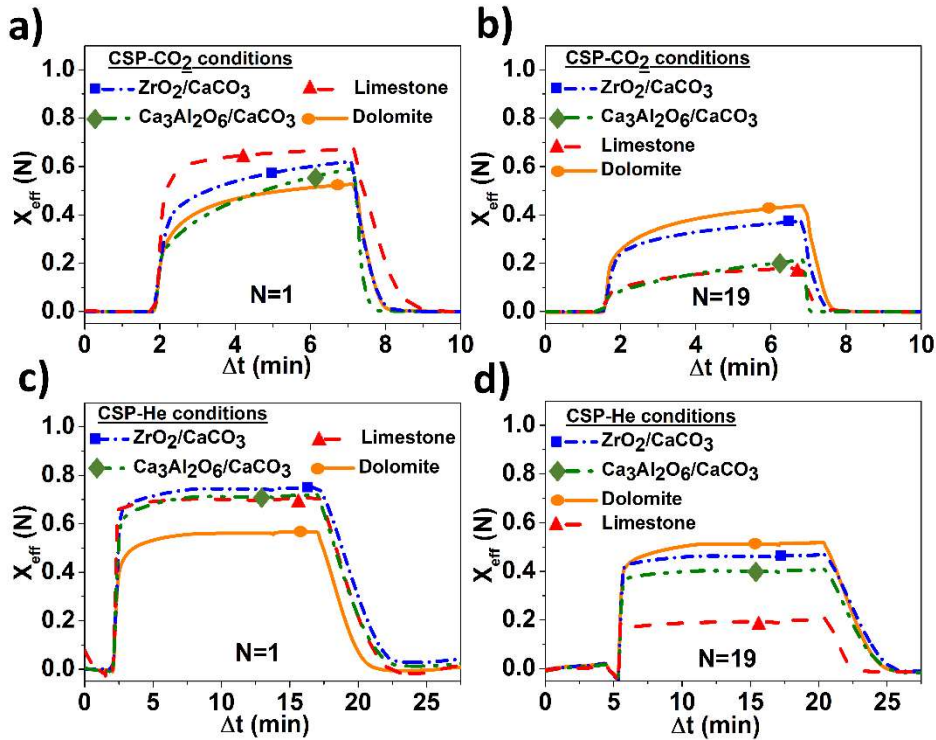


Fig. 7. Time evolution of effective conversion during the 1st and 19th cycles for calcination/carbonation tests carried out under CSP- CO_2 (a) and CSP-He (b) conditions.

The relative contributions of the fast reaction controlled and diffusion controlled carbonation phases was obtained by calculating the effective conversion in each phase at each cycle. Data on conversion in both phases for the tests performed under CSP-CO₂ conditions are shown in Figure 8a and 8b. Effective conversion in the fast reaction controlled carbonation phase (X_{effFR}) is very small for limestone and the Ca₃Al₂O₆/CaCO₃ composite from the 5th cycle, while relatively stable long-term values at $X_{\text{effFR}} \sim 0.2$ are obtained for the ZrO₂/CaCO₃ composite and dolomite. More marked differences are observed in the values of effective conversion in the solid-state diffusion controlled phase (X_{effSD}). Thus, substantially higher and stable values of the long-term effective conversion are seen for the ZrO₂/CaCO₃ composite and dolomite. Therefore, the high values of X_{eff} obtained for these materials in CSP-CO₂ tests (Figure 6a) can be explained from a notable contribution of the solid-state diffusion controlled carbonation.

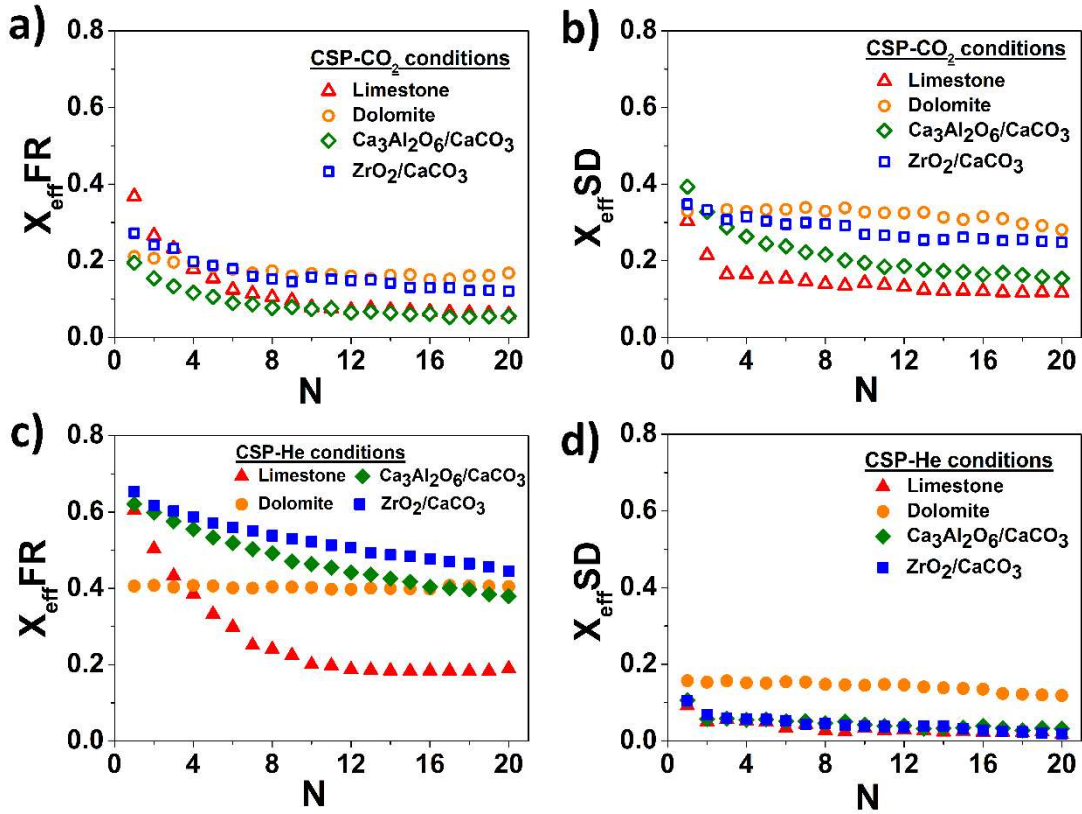


Fig. 8. Effective conversion in the fast reaction controlled phase (X_{effFR}) (a, c) and in the solid-state diffusion controlled phase (X_{effSD}) (b, d) versus the cycle number for calcination/carbonation tests carried out under CSP-CO₂ (a, b) and CSP-He (c, d) conditions.

Figures 8c and 8d show data on effective conversion in the reaction and diffusion controlled phases for the CSP-He tests. In this case, the contrast between conversions in both phases is more marked than for the CSP-CO₂ tests. Thus, as stated above, the main contribution to X_{eff} occurs in the fast phase. The contribution of this phase to carbonation presents a fast decay for CaO derived

from limestone due to sintering, whereas the X_{effFR} values for $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6/\text{CaCO}_3$ and $\text{ZrO}_2/\text{CaCO}_3$ remain quite high even after 20 cycles. As regards dolomite, its X_{effFR} values are lower than those of the composites, but remain constant along the cycles. Interestingly, dolomite presents an important contribution of X_{effSD} in these conditions, being the slow diffusion controlled phase negligible for the rest of materials. Therefore, the relatively higher long-term effective conversion for dolomite as compared to the other sorbents can be explained from the constant and relatively high values of X_{effFR} together with the non-negligible contribution of the solid-state diffusion phase. The results of these analyses may be relevant in practice to choose optimal operation conditions such as the residence time of the solids in the carbonator, which may affect in a relevant way the overall efficiency of the plant [69].

Figure 9 shows SEM micrographs illustrating the surface morphology of broken particles of CaO derived from limestone (a, b), $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6/\text{CaCO}_3$ composite (c, d), $\text{ZrO}_2/\text{CaCO}_3$ composite (e, f) and dolomite (g, h) after 20 calcination/carbonation cycles in CSP-He and CSP- CO_2 tests. In general, the materials cycled under CSP-He conditions (Figures 9a, c, e, g) show smaller pore sizes than those cycled under CSP- CO_2 conditions (Figures 9b, d, f, h), which illustrates the adverse effect of the severe conditions employed for calcination under pure CO_2 . It has been recently demonstrated that pore plugging is the main limiting mechanism on the multicycle CaO carbonation activity in CSP-He tests [30]. Thus, the mild calcination conditions employed in these tests (750°C in helium) give rise to a highly porous CaO skeleton with high surface area for carbonation whereas the favorable carbonation conditions (high temperature under high CO_2 concentration) quickly lead to the built up of a thick CaCO_3 layer that would hamper the access of CO_2 to the interior of the particles [30]. This pore plugging phenomenon would be accentuated for the large particles (>160 μm) used in this work. The CaO particles derived from limestone (Figure 9a) and the $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6/\text{CaCO}_3$ composite (Figure 9c) present a highly sintered CaO layer on the surface of the particles that retains after calcination the microstructure of the previous CaCO_3 layer formed of patches [26, 30, 47]. Below this layer, a highly porous CaO skeleton is observed (see Figures 9a and 9c). The plugging CaCO_3 layer would block the access of CO_2 to the inner porous CaO skeleton in these samples and therefore the carbonation reaction would be limited to the external surface of the particles.

Pore plugging would explain the shape of the carbonation curves measure for limestone and $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6/\text{CaCO}_3$, in which the fast reaction controlled is the dominant phase. The CaO sintered layer is less evident for the $\text{ZrO}_2/\text{CaCO}_3$ composite due to the high Tamman temperature of ZrO_2 that would prevent aggregation of the nascent CaO crystals and their subsequent sintering on the surface of the particles during calcination at 950°C, and therefore pore plugging (Figure 9e). On the other hand, dolomite particles are seen as composed of small CaO grains covered by smaller MgO grains (Figure 9g) that would also prevent CaO sintering and enhance solid-state diffusion as observed in Figures 8b and 8d.

The microstructure of the samples tested under CSP-CO₂ conditions is less heterogeneous than that of the samples tested in CSP-He tests, since the external highly sintered CaO layer is not observed. Limestone and the Ca₃Al₂O₆/CaCO₃ composite exhibit a quite sintered microstructure with large pores of about 1 μm in diameter leading to a low surface area, which would be responsible of the marked decay in X_{eff} for these two samples. On the other hand, sintering of the ZrO₂/CaCO₃ composite and dolomite is small as compared to limestone and the Ca₃Al₂O₆/CaCO₃ composite as indicated by the smaller size of the CaO grains as well as the smaller size of the pores. The porous microstructure seen after calcination under pure CO₂ would favor CO₂ percolation in the interior of the particles for carbonation. Thus, pore plugging would not be a limiting carbonation mechanism in CSP-CO₂ tests, for which the main limiting mechanism would be just CaO sintering.

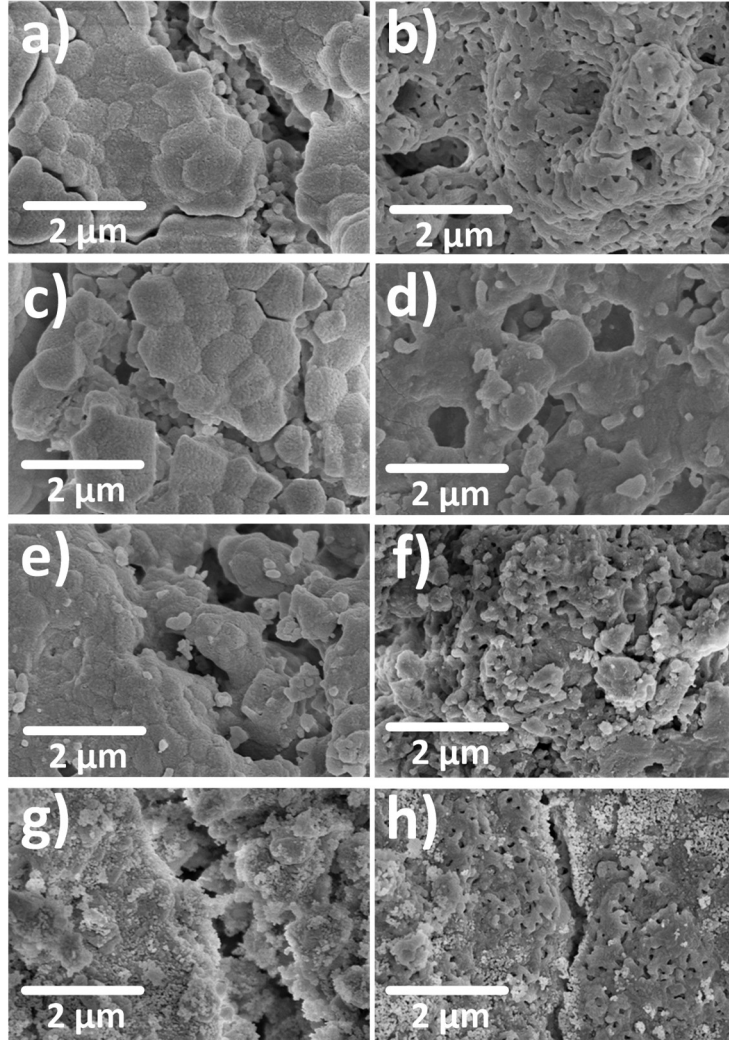


Fig. 9. SEM micrographs of the samples after 20 carbonation/calcination cycles (ending in calcination) for limestone (a, b), Ca₃Al₂O₆/CaCO₃ composite (c, d), ZrO₂/CaCO₃ composite (e, f) and dolomite (g, h). The column on the left corresponds to the samples tested under CSP-He conditions (a, c, e, g) and the one on the right corresponds to the samples tested under CSP- CO₂ conditions (b, d, f, h).

4. Conclusions

The multicycle activity of natural CaO precursors (limestone and dolomite) and composites at CaL conditions for energy storage has been studied according to two integration schemes in which calcination of the materials are performed under pure He (CSP-He) at low temperatures (725°C) and under pure CO₂ (CSP-CO₂) at high temperatures (950°C). Carbonations are carried out in both tests under pure CO₂ at 850°C. The composites analyzed are Ca₃Al₂O₆/CaCO₃ and ZrO₂/CaCO₃ mixtures prepared by ball milling.

The multicycle CO₂ uptake of the materials has been evaluated by means of the effective conversion, which takes into account the presence of inert compounds in the material.

As shown in the present study, a variation in the carbonation/calcination conditions can drastically affect the effective conversion of the materials. Thus, in general, multicycle effective conversions are higher for the tests performed under CSP-He conditions due to the harsh calcination conditions used in CSP-CO₂, which greatly enhances CaO sintering. When the Ca₃Al₂O₆/CaCO₃ composite is subjected to carbonation/calcination cycles under CSP-CO₂ conditions, CaO deactivation takes place from the first cycle reaching long-term low values of X_{eff} , similar to those of limestone, which may be related to the low Tammann temperature of Ca₃Al₂O₆. On the other hand, when tested under CSP-He conditions, much higher values of X_{eff} are obtained due to the mild calcination conditions employed in these tests. For the ZrO₂/CaCO₃ composite, it has been observed that ZrO₂ partially reacts with CaO to form CaZrO₃ only when tested in CSP-CO₂ tests, which withdraws Ca active for carbonation. Despite this reaction, smaller differences on the performance of the ZrO₂/CaCO₃ composite as a function of the CSP test employed are seen as compared to the Ca₃Al₂O₆/CaCO₃ composite and limestone, due to the high Tammann temperature of ZrO₂ and the small percentage of ZrO₂ used in the mixture.

The results obtained reveal that the integration scheme based on CSP-CO₂ conditions would be a feasible alternative to CSP-He if natural dolomite were used as CaO precursor. Dolomite derived CaO shows similar and stable effective conversion values along the carbonation/calcination cycles when tested under both CSP conditions, as compared to limestone and the composites. Thus, a main conclusion of this work is that by employing dolomite under CSP-CO₂ conditions, the use of membranes to separate He from CO₂ could be avoided in the practical application, which may help reduce cost and technological risk.

Carbonation in the solid-state diffusion phase plays an important role on the multicycle CaO conversion behavior in CSP-CO₂ tests, being negligible for limestone and the composites in the CSP-He tests. Calcination at high temperatures in pure CO₂ leads to a marked sintering of the regenerated CaO, which reduces the surface area available for the fast reaction controlled stage, whereas carbonation in the diffusion controlled stage is promoted. On the other hand, the fast reaction controlled phase is the dominant phase in the CSP-He tests.

5. Acknowledgements

Financial support from Projects CTQ2014-52763-C2 and CTQ2017-83602-C2 (MINECO-FEDER) is acknowledged. AP thanks VPPI-US for his current contract.

6. References

- [1] N. S. Lewis, Research opportunities to advance solar energy utilization, *Science*, 351 (6271) (2016)
- [2] H. L. Zhang, J. Baeyens, J. Degreè, G. Cacères, Concentrated solar power plants: Review and design methodology, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 22 (2013) 466-481.
- [3] A. G. Fernandez, S. Ushak, H. Galleguillos, F. J. Perez, Development of new molten salts with LiNO_3 and $\text{Ca(NO}_3)_2$ for energy storage in CSP plants, *Applied Energy*, 119 (2014) 131-140.
- [4] L. Sang, M. Cai, Y. Zhao, N. Ren, Y. Wu, C. Burda, Mixed metal carbonates/hydroxides for concentrating solar power analyzed with DSC and XRD, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 140 (2015) 167-173.
- [5] Y.-t. Wu, Y. Li, N. Ren, C.-f. Ma, Improving the thermal properties of $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ for concentrating solar power by adding additives, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 160 (2017) 263-268.
- [6] E. González-Roubaud, D. Pérez-Osorio, C. Prieto, Review of commercial thermal energy storage in concentrated solar power plants: Steam vs. molten salts, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 80 (2017) 133-148.
- [7] P. Pardo, A. Deydier, Z. Anxionnaz-Minvielle, S. Rougé, M. Cabassud, P. Cognet, A review on high temperature thermochemical heat energy storage, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 32 (2014) 591-610.
- [8] T. X. Li, S. Wu, T. Yan, J. X. Xu, R. Z. Wang, A novel solid-gas thermochemical multilevel sorption thermal battery for cascaded solar thermal energy storage, *Applied Energy*, 161 (2016) 1-10.
- [9] L. Andre, S. Abanades, G. Flamant, Screening of thermochemical systems based on solid-gas reversible reactions for high temperature solar thermal energy storage, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 64 (2016) 703-715.
- [10] C. Prieto, P. Cooper, A. I. Fernandez, L. F. Cabeza, Review of technology: Thermochemical energy storage for concentrated solar power plants, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 60 (2016) 909-929.
- [11] R. Barker, Reversibility of reaction CaCO_3 reversible $\text{CaO}+\text{CO}_2$, *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology*, 23 (10) (1973) 733-742.

- [12] R. Barker, The reactivity of calcium oxide towards carbon dioxide and its use for energy storage, *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology*, 24 (4-5) (1974) 221-227.
- [13] G. Flamant, D. Hernandez, C. Bonet, J.-P. Traverse, Experimental aspects of the thermochemical conversion of solar energy; Decarbonation of CaCO_3 , *Solar Energy*, 24 (4) (1980) 385-395.
- [14] S. Lee, J. W. Kim, S. Chae, J. H. Bang, S. W. Lee, CO_2 sequestration technology through mineral carbonation: An extraction and carbonation of blast slag, *Journal of Co2 Utilization*, 16 (2016) 336-345.
- [15] S. Teir, T. Kotiranta, J. Pakarinen, H. P. Mattila, Case study for production of calcium carbonate from carbon dioxide in flue gases and steelmaking slag, *Journal of Co2 Utilization*, 14 (2016) 37-46.
- [16] A. Perejon, L. M. Romeo, Y. Lara, P. Lisbona, A. Martinez, J. M. Valverde, The Calcium-Looping technology for CO_2 capture: On the important roles of energy integration and sorbent behavior, *Applied Energy*, 162 (2016) 787-807.
- [17] R. Chacartegui, A. Alovio, C. Ortiz, J. M. Valverde, V. Verda, J. A. Becerra, Thermochemical energy storage of concentrated solar power by integration of the calcium looping process and a CO_2 power cycle, *Applied Energy*, 173 (2016) 589-605.
- [18] J. Cot-Gores, A. Castell, L. F. Cabeza, Thermochemical energy storage and conversion: A-state-of-the-art review of the experimental research under practical conditions, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 (7) (2012) 5207-5224.
- [19] S. E. B. Edwards, V. Materic, Calcium looping in solar power generation plants, *Solar Energy*, 86 (9) (2012) 2494-2503.
- [20] K. G. Sakellariou, G. Karagiannakis, Y. A. Criado, A. G. Konstandopoulos, Calcium oxide based materials for thermochemical heat storage in concentrated solar power plants, *Solar Energy*, 122 (2015) 215-230.
- [21] S. A. Salaudeen, B. Acharya, A. Dutta, CaO-based CO_2 sorbents: A review on screening, enhancement, cyclic stability, regeneration and kinetics modelling, *Journal of Co2 Utilization*, 23 (2018) 179-199.
- [22] K. Kyaw, H. Matsuda, M. Hasatani, Applicability of carbonation decarbonation reactions to high-temperature thermal energy storage and temperature upgrading, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 29 (1) (1996) 119-125.
- [23] M. Erans, V. Manovic, E. J. Anthony, Calcium looping sorbents for CO_2 capture, *Applied Energy*, 180 (2016) 722-742.
- [24] A. M. Kierzkowska, R. Pacciani, C. R. Muller, CaO-Based CO_2 Sorbents: From Fundamentals to the Development of New, Highly Effective Materials, *Chemsuschem*, 6 (7) (2013) 1130-1148.

- [25] J. M. Valverde, Ca-based synthetic materials with enhanced CO₂ capture efficiency, *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (3) (2013) 447-468.
- [26] M. Benitez-Guerrero, J. M. Valverde, P. E. Sanchez-Jimenez, A. Perejon, L. A. Perez-Maqueda, Multicycle activity of natural CaCO₃ minerals for thermochemical energy storage in Concentrated Solar Power plants, *Solar Energy*, 153 (2017) 188-199.
- [27] B. Sarrion, J. M. Valverde, A. Perejon, L. Perez-Maqueda, P. E. Sanchez-Jimenez, On the multicycle activity of natural limestone/dolomite for Thermochemical Energy Storage of Concentrated Solar Power, *Energy Technology*, 4 (8) (2016) 1013-1019.
- [28] J. M. Valverde, S. Medina, Reduction of Calcination Temperature in the Calcium Looping Process for CO₂ Capture by Using Helium: In Situ XRD Analysis, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4 (12) (2016) 7090-7097.
- [29] J. M. Valverde, The Ca-looping process for CO₂ capture and energy storage: role of nanoparticle technology, *Journal of Nanoparticle Research*, 20 (2) (2018) 16. 39.
- [30] M. Benitez-Guerrero, B. Sarrion, A. Perejon, P. E. Sanchez-Jimenez, L. A. Perez-Maqueda, J. Manuel Valverde, Large-scale high-temperature solar energy storage using natural minerals, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 168 (2017) 14-21.
- [31] J. M. Valverde, J. Miranda-Pizarro, A. Perejon, P. E. Sanchez-Jimenez, L. A. Perez-Maqueda, Calcium-Looping performance of steel and blast furnace slags for thermochemical energy storage in concentrated solar power plants, *Journal of Co2 Utilization*, 22 (2017) 143-154.
- [32] E. Taketomo, M. Fujiura, US patent 4482360.
- [33] A. Alovio, R. Chacartegui, C. Ortiz, J. M. Valverde, V. Verda, Optimizing the CSP-Calcium Looping cycle integration for thermochemical energy storage, *Energy Conversion and Management*, 136 (2017) 85-98.
- [34] J. Blamey, E. J. Anthony, J. Wang, P. S. Fennell, The calcium looping cycle for large-scale CO₂ capture, *Progress in Energy and Combustion Science*, 36 (2) (2010) 260-279.
- [35] B. R. Stannore, P. Gilot, Review-calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO₂ sequestration, *Fuel Processing Technology*, 86 (16) (2005) 1707-1743.
- [36] P. Sun, J. R. Grace, C. J. Lim, E. J. Anthony, The effect of CaO sintering on cyclic CO₂ capture in energy systems, *Aiche Journal*, 53 (9) (2007) 2432-2442.
- [37] V. Manovic, E. J. Anthony, Steam reactivation of spent CaO-based sorbent for multiple CO₂ capture cycles, *Environmental Science & Technology*, 41 (4) (2007) 1420-1425.
- [38] P. Sun, J. R. Grace, C. J. Lim, E. J. Anthony, Investigation of attempts to improve cyclic CO₂ capture by sorbent hydration and modification, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47 (6) (2008) 2024-2032.

- [39] J. M. Valverde, M. Barea-Lopez, A. Perejon, P. E. Sanchez-Jimenez, L. A. Perez-Maqueda, Effect of Thermal Pretreatment and Nanosilica Addition on Limestone Performance at Calcium-Looping Conditions for Thermochemical Energy Storage of Concentrated Solar Power, *Energy & Fuels*, 31 (4) (2017) 4226-4236.
- [40] V. Manovic, E. J. Anthony, Thermal activation of CaO-based sorbent and self-reactivation during CO₂ capture looping cycles, *Environmental Science & Technology*, 42 (11) (2008) 4170-4174.
- [41] J. M. Valverde, P. E. Sanchez-Jimenez, L. A. Perez-Maqueda, Effect of heat pretreatment/recarbonation in the Ca-looping process at realistic calcination conditions, *Energy & Fuels*, 28 (6) (2014) 4062-4067.
- [42] J. M. Valverde, P. E. Sanchez-Jimenez, L. A. Perez-Maqueda, Role of precalcination and regeneration conditions on postcombustion CO₂ capture in the Ca-looping technology, *Applied Energy*, 136 (2014) 347-356.
- [43] P. E. Sanchez-Jimenez, J. M. Valverde, A. Perejon, A. de la Calle, S. Medina, L. A. Perez-Maqueda, Influence of ball milling on CaO crystal growth during limestone and dolomite calcination: Effect on CO₂ capture at calcium looping conditions, *Crystal Growth & Design*, 16 (12) (2016) 7025-7036.
- [44] M. Sayyah, Y. Q. Lu, R. I. Masel, K. S. Suslick, Mechanical activation of CaO-based adsorbents for CO₂ capture, *Chemsuschem*, 6 (1) (2013) 193-198.
- [45] J. Sun, W. Q. Liu, M. K. Li, X. W. Yang, W. Y. Wang, Y. C. Hu, H. Q. Chen, X. Li, M. H. Xu, Mechanical modification of naturally occurring limestone for high-temperature CO₂ capture, *Energy & Fuels*, 30 (8) (2016) 6597-6605.
- [46] A. N. Antzara, A. Arregi, E. Heracleous, A. A. Lemonidou, In-depth evaluation of a ZrO₂ promoted CaO-based CO₂ sorbent in fluidized bed reactor tests, *Chemical Engineering Journal*, 333 (2018) 697-711.
- [47] M. Benitez-Guerrero, J. Manuel Valverde, P. E. Sanchez-Jimenez, A. Perejon, L. A. Perez-Maqueda, Calcium-Looping performance of mechanically modified Al₂O₃-CaO composites for energy storage and CO₂ capture, *Chemical Engineering Journal*, 334 (2018) 2343-2355.
- [48] B. Sarrion, P. E. Sanchez-Jimenez, A. Perejon, L. A. Perez-Maqueda, J. M. Valverde, Pressure Effect on the Multicycle Activity of Natural Carbonates and a Ca/Zr Composite for Energy Storage of Concentrated Solar Power, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, (2018)
- [49] M. Broda, A. M. Kierzkowska, C. R. Muller, Influence of the calcination and carbonation conditions on the CO₂ uptake of synthetic Ca-based CO₂ sorbents, *Environmental Science & Technology*, 46 (19) (2012) 10849-10856.

- [50] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Progress in Materials Science*, 46 (1-2) (2001) 1-184.
- [51] B. M. Mohamed, J. H. Sharp, Kinetics and mechanism of formation of tricalcium aluminate, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, *Thermochimica Acta*, 388 (1-2) (2002) 105-114.
- [52] H. Dieter, C. Hawthorne, M. Zieba, G. Scheffknecht, Progress in calcium looping post combustion CO_2 capture: Successful pilot scale demonstration, *Energy Procedia*, 37 (2013) 48-56.
- [53] B. Arias, M. E. Diego, J. C. Abanades, M. Lorenzo, L. Diaz, D. Martinez, J. Alvarez, A. Sanchez-Biezma, Demonstration of steady state CO_2 capture in a 1.7 MWth calcium looping pilot, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 18 (2013) 237-245.
- [54] J. Stroehle, M. Junk, J. Kremer, A. Galloy, B. Epple, Carbonate looping experiments in a 1 MWth pilot plant and model validation, *Fuel*, 127 (2014) 13-22.
- [55] D. P. Hanak, E. J. Anthony, V. Manovic, A review of developments in pilot-plant testing and modelling of calcium looping process for CO_2 capture from power generation systems, *Energy & Environmental Science*, 8 (8) (2015) 2199-2249.
- [56] M. Alonso, Y. A. Criado, J. C. Abanades, G. Grasa, Undesired effects in the determination of CO_2 carrying capacities of CaO during TG testing, *Fuel*, 127 (2014) 52-61.
- [57] G. Grasa, R. Murillo, M. Alonso, J. C. Abanades, Application of the Random Pore Model to the Carbonation Cyclic Reaction, *Aiche Journal*, 55 (5) (2009) 1246-1255.
- [58] J. M. Valverde, P. E. Sanchez-Jimenez, L. A. Perez-Maqueda, Limestone calcination nearby equilibrium: Kinetics, CaO crystal structure, sintering and reactivity, *Journal of Physical Chemistry C*, 119 (4) (2015) 1623-1641.
- [59] Y. Y. Yang Liu, Evolution of the surface area of limestone during calcination and sintering, *J. Power Energy Eng.* 3, (2015) 56-62
- [60] J. M. Valverde, P. E. Sanchez-Jimenez, L. A. Perez-Maqueda, Ca-looping for postcombustion CO_2 capture: A comparative analysis on the performances of dolomite and limestone, *Applied Energy*, 138 (2015) 202-215.
- [61] A. M. Kalinkin, K. V. Balyakin, E. V. Kalinkina, Kinetic and thermodynamic patterns of CaZrO_3 formation at sintering zirconium dioxide with calcium carbonate, *Russian Journal of General Chemistry*, 82 (11) (2012) 1753-1760.
- [62] A. H. Soleimanisalim, M. H. Sedghkarder, D. Karami, N. Mahinpey, Pelletizing and coating of synthetic Zirconia stabilized calcium based sorbents for application in Calcium Looping CO_2 capture, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56 (18) (2017) 5395-5402.

- [63] R. Koirala, K. R. Gunugunuri, S. E. Pratsinis, P. G. Smirniotis, Effect of Zirconia Doping on the Structure and Stability of CaO-Based Sorbents for CO₂ Capture during Extended Operating Cycles, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (50) (2011) 24804-24812.
- [64] J. M. Valverde, A model on the CaO multicyclic conversion in the Ca-looping process, *Chemical Engineering Journal*, 228 (2013) 1195-1206.
- [65] Z. Sun, S. Luo, P. Qi, L.-S. Fan, Ionic diffusion through Calcite (CaCO₃) layer during the reaction of CaO and CO₂, *Chemical Engineering Science*, 81 (2012) 164-168.
- [66] S. K. Bhatia, D. D. Perlmutter, Effect of the product layer on the kinetics of the CO₂-lime reaction *Aiche Journal*, 29 (1) (1983) 79-86.
- [67] J. E. Readman, R. Blom, The use of in situ powder X-ray diffraction in the investigation of dolomite as a potential reversible high-temperature CO₂ sorbent, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7 (6) (2005) 1214-1219.
- [68] A. Perejon, J. Miranda-Pizarro, L. A. Perez-Maqueda, J. M. Valverde, On the relevant role of solids residence time on their CO₂ capture performance in the Calcium Looping technology, *Energy*, 113 (2016) 160-171.
- [69] C. Ortiz, J. M. Valverde, R. Chacartegui, Energy Consumption for CO₂ Capture by means of the Calcium Looping Process: A Comparative Analysis using Limestone, Dolomite, and Steel Slag, *Energy Technology*, 4 (10) (2016) 1317-1327.

Pressure Effect on the Multicycle Activity of Natural Carbonates and a Ca/Zr Composite for Energy Storage of Concentrated Solar Power

Beatriz Sarrion,[†] Pedro E. Sanchez-Jimenez,[†] Antonio Perejon,^{†,‡,§} Luis A. Perez-Maqueda,[†] and Jose Manuel Valverde^{*,§}

[†]Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, C.S.I.C.-Universidad de Sevilla, C. Américo Vespucio no. 49, 41092 Sevilla, Spain

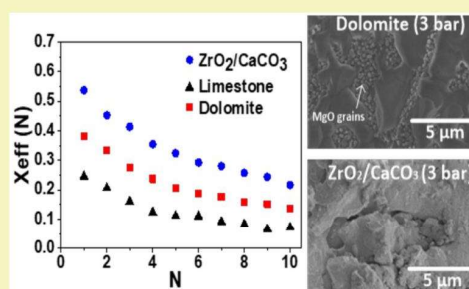
[‡]Facultad de Química, Universidad de Sevilla, Avenida Reina Mercedes s/n, 41012 Sevilla, Spain

[§]Facultad de Física, Universidad de Sevilla, Avenida Reina Mercedes s/n, 41012 Sevilla, Spain

Supporting Information

ABSTRACT: This work is focused on the use of the Calcium-Looping process (CaL) in Concentrated Solar Power (CSP) plants for Thermochemical Energy Storage (TCES). Cheap, abundant and nontoxic natural carbonate minerals, such as limestone and dolomite, can be employed in this application to store energy through the cyclic calcination/carbonation of CaCO_3 . In a recent work, a closed CO_2 cycle has been proposed for an efficient CaL-CSP integration in which the CO_2 in excess effluent from the carbonator is used to generate electricity by means of a gas turbine. Process simulations show that the thermoelectric efficiency is enhanced as the carbonator pressure and temperature are increased provided that the multicycle CaO conversion is not affected. On the other hand, the use of just one reactor for both calcination and carbonation has been suggested to reduce capital cost. However, the experimental results shown in the present work indicate that sintering is notably enhanced as the pressure in the reactor is increased. Such an adverse effect is mitigated for a $\text{ZrO}_2/\text{CaCO}_3$ composite with a low Zr content as compared to natural carbonates. These results are relevant to process simulations for better assessing the global efficiency of the CaL-CSP integration.

KEYWORDS: Concentrated Solar Power, Limestone, Dolomite, $\text{ZrO}_2/\text{CaCO}_3$ composite, Calcium-Looping, Energy storage

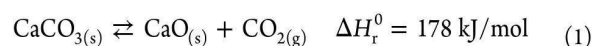


INTRODUCTION

Concentrated Solar Power (CSP) is one of the main renewable energy technologies to be developed as it allows large scale electricity generation and relatively low-cost energy storage in the form of heat. Nowadays, there are a number of commercial CSP plants worldwide wherein molten salts are used for thermal energy storage (TES) as sensible heat.¹ However, there is a need of cheaper massive energy storage technologies to gain competitiveness against fossil fuel power plants.² A potentially more advantageous technique to store CSP is Thermochemical Energy Storage (TCES), which is currently under research and development.³ TCES basically consists of using heat from concentrated solar irradiation (reaching temperatures up to $\sim 1000^\circ\text{C}$ in CSP with tower technology) to drive an endothermic chemical reaction. When energy is needed, the separately stored reaction byproducts are brought together to carry out the reverse exothermic reaction. Main advantages of TCES systems compared to TES is the higher storage energy density potentially attainable as well as the possibility of storing energy in the long term without significant losses.^{3a,4}

Among the diverse possibilities explored for TCES at large scale, one of the most promising technologies is based on the Calcium-Looping (CaL) process, which relies on the multicycle CaCO_3 calcination/carbonation (eq 1).⁵ This application was proposed in the late 1970s⁶ but has gained renewed interest

only in recent years.^{3a,7} The CaL process offers a great potential for large scale energy storage as cheap, nontoxic and abundant materials such as limestone and dolomite can be employed.^{7a} Moreover, the storage energy density of the system ($\sim 3.2 \text{ GJ/m}^3$) is notably higher than the energy density of molten salts currently used in commercial plants ($\sim 0.8 \text{ GJ/m}^3$).⁸



The CaL process has been widely investigated in recent years albeit most investigations have been oriented toward the CaL application for capturing CO_2 in fossil fuel fired power plants, which has been successfully demonstrated at the pilot scale ($1\text{--}2 \text{ MW}_{\text{th}}$).⁹ The CaL process for CO_2 capture is based on the carbonation of CaO at temperatures around 650°C . CaO particles are fluidized by the postcombustion gas at an absolute pressure of 1 bar with a low concentration of CO_2 (15 vol %). The carbonated particles are then transported into a second fluidized bed reactor (calciner) where calcination is carried out at temperatures above 900°C under high CO_2 concentration. CO_2 is recovered from the calciner to be compressed and stored or employed for other uses. After calcination, the

Received: March 2, 2018

Revised: April 5, 2018

Published: April 17, 2018

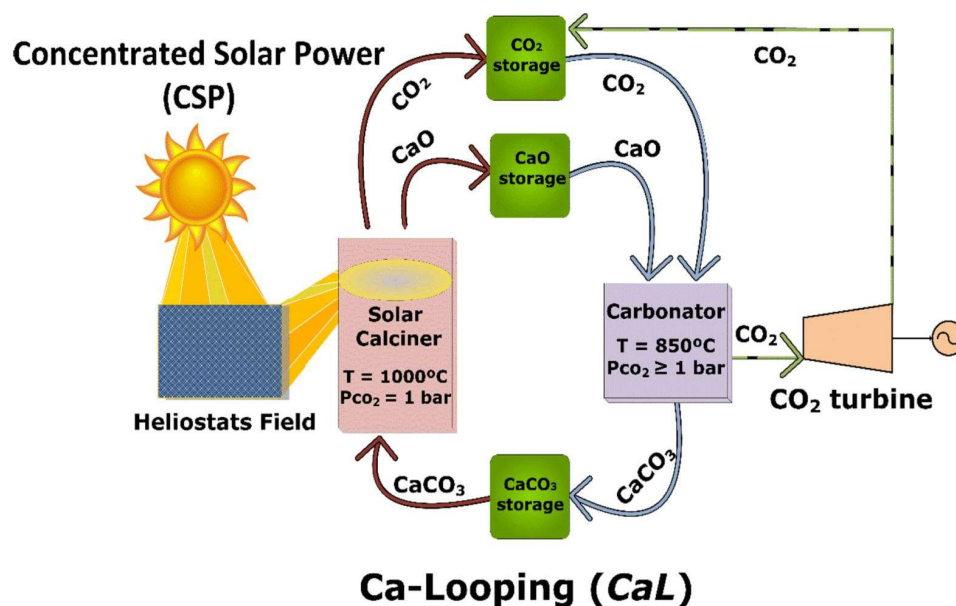


Figure 1. Flow diagram of the Calcium-Looping thermochemical energy storage system for Concentrated Solar Power plants. The indicated calcination/carbonation conditions are those employed in the present work. A detailed description is found in ref 7a.

regenerated CaO particles are recirculated into the carbonator reactor for their use in a new cycle. The present manuscript is focused on the use of the CaL process for TCES in CSP plants according to a recently proposed integration scheme^{7a} (Figure 1).

The CaL-CSP integration essentially consists of a CO₂ turbine to generate power, a solar calciner, a carbonator, and two reservoirs for both CaO and CaCO₃ storage and a CO₂ compression-storage system. The process starts with the calcination of CaCO₃ particles using concentrated solar energy to provide the heat needed for the endothermic decomposition reaction (eq 1). The reaction byproducts, CaO and CO₂, are stored separately and afterward circulated to the carbonator for the exothermic carbonation reaction to release the heat used for electricity generation in a gas turbine through a closed CO₂ circuit. According to process simulations,^{7a} maximum global efficiency is achieved at CaL conditions involving carbonation under high CO₂ pressure (~3 bar) and high temperature (>850 °C). These results are based on the assumption that the multicycle CaO activity is not affected by the reactor pressure. However, the effect of successive cycles of calcination and carbonation under high pressure on the CaO multicycle activity was not investigated.

A possible strategy to save capital cost and technical complexity is to use just one reactor both as calciner and carbonator.¹⁰ Since both stages would be carried out in one-day cycles, this simplification could be feasible. Nevertheless, it is uncertain whether the activity of the CaO regenerated in each cycle will be affected in practice by relevant limiting mechanisms such as sintering, which could be significantly enhanced at high CO₂ pressure under high temperature. In our work, we address this issue by a thermogravimetric experimental study on the multicycle CaL performance, at conditions for CSP storage (Figure 1). The study analyzes the behavior of natural carbonates (limestone and dolomite) and a ZrO₂/CaCO₃ composite subjected to CaL cycles in a homemade reactor where pressure is changed between 1 bar for calcination and 3 bar for carbonation.

EXPERIMENTAL SECTION

Materials. Two natural carbonates have been used in our study: natural limestone (99.3 wt % CaCO₃) and dolomite from Taljedi quarry in Seville (Spain). Table S1 (Supporting Information) shows the chemical composition as measured X-ray Fluorescence (XRF). Moreover, a ZrO₂/CaCO₃ composite was prepared by mechanical milling of a 5 wt % ZrO₂/95 wt % natural limestone powder mixture in an Emax high energy ball mill (Retsch GmbH). The mixture was milled for 90 s at 1500 rpm using a stainless steel jar and 50 stainless steel balls 10 mm diameter. A sample to ball mass ratio of 1:20 was employed, which corresponds to a total sample mass of 10 g. An important advantage of mechanical milling over other synthetic routes is its simplicity and scalability, which must be necessary attributes for any synthetic Ca composite to be employed in the CaL process at industrially relevant conditions. Note also that the ZrO₂ relative content of the mixture is rather low, which would also facilitate the use of the composite in practical applications.

The raw samples were sieved after which Particle Size Distributions (PSD) were measured by means of laser diffractometry using a Mastersizer 2000 instrument. The samples were previously dispersed in 2-propanol as recommended for Ca-based granular media and sonicated for 10 min to loosen particle aggregates. As shown in Figure S1, the sieved samples of limestone, dolomite and the ZrO₂/CaCO₃ composite show a similar PSD with most of the particles lying in the range between 100 and 400 μm. A 95.3%, 96.5% and 87.2% of the particles population is within this range for dolomite, limestone and the ZrO₂/CaCO₃ composite, respectively. This particle size range is appropriate to be employed in industrial applications where the reactors are usually operated in the circulating fluidized bed (CFB) regime. Operation under this regime ensures optimum transfer of heat and mass as opposed to bubbling or fixed beds where heat/mass transfer is hampered. As shown in previous works focused on the CaL application for CO₂ capture, Ca-based sorbents exhibit a similar multicycle performance in large-scale pilot plants (1–2 MW_{th}) to that measured by means of thermogravimetry analysis (TGA).¹¹ The use of very small amounts of sample in TGA serves to reproduce the optimum heat and mass transfer conditions achieved in CFBs used in large scale applications. Since particles are placed on the measuring vessel practically forming a monolayer undesired effects due to CO₂ diffusion resistance across the bulk of the powder are avoided. On the other hand, since most of the particles are of size below 400 μm, carbonation hindrance by the resistance due to intraparticle pore diffusion is minimized.¹²

Characterization Methods. Thermogravimetry measurements were carried out using a homemade thermobalance specially assembled for this purpose and able to work up to 5 bar (Figure 2).

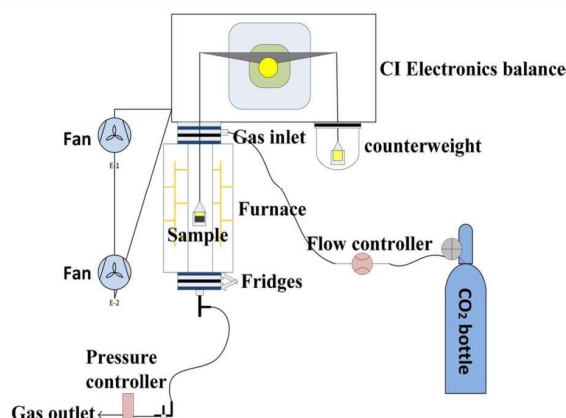


Figure 2. Schematic diagram of the pressurized thermobalance system employed in the present work.

The system basically consists of a high sensitivity (2×10^{-7} g) CI Electronics balance and a reactor. The reactor is a mullite-lined furnace built from a nonporous mullite tube (able to hold 5 bar of pressure), which is connected and sealed with the balance by means of pressure o-rings and clamps. The mullite-lined furnace is placed inside a Watlow furnace (VC402A06A, 120 V, 425 W). The reactor is coupled to two thermocouples to accurately control and measure the temperature. One is placed just below the sample crucible to measure the sample temperature and the other one is placed nearby the heater to control the heating rate. The whole system was sealed by means of pressure o-rings. A flat ceramic crucible (0.157 cm^3 , $\sim 1200^\circ\text{C}$) was used. The thermobalance was accurately calibrated by means of a set of calibration weights ranging from 0 mg to 100 mg. The R-squared value of the linear fit was 0.99998 (Figure S2 in the Supporting Information). Temperature calibration was performed from the well-known decomposition reaction of hydrous calcium oxalate, which was heated at 10 K min^{-1} . The buoyancy effect was corrected using alumina as a standard material. The setup incorporates pressure control valves, a pressure gauge and overpressure protection. Mass flow and pressure controllers were employed to carry out the tests under a continuous $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ CO_2 flow and at constant absolute pressure (either 1 or 3 bar). Cooling tubes were located above and below the reactor and two fans were used to stabilize the working temperature.

Both the carbonation and calcination stages were carried out under pure CO_2 (Figure 1). For an operating pressure of 1 bar under CO_2 , the maximum carbonation temperature is approximately 895°C according to thermodynamical equilibrium.¹³ However, near the equilibrium temperature, the carbonation kinetics becomes very slow.¹⁴ Thus, a carbonation temperature of 850°C , which yielded a fast-enough kinetics, was fixed for all the tests. On the other hand, the calcination temperature used was fixed to 1000°C .

Multicycle calcination/carbonation tests were started with a precalcination stage by increasing the temperature from room temperature to the calcination temperature (1000°C) at 10°C/min under pure CO_2 . For the tests carried out under absolute pressure of 1 bar, the temperature was decreased at 10°C/min to 850°C to carry out the carbonation stage, after which the temperature was again increased up to 1000°C for a new cycle.

Figure 3 shows the temperature and pressure time evolution for the tests in which carbonation was carried out at 3 bar. These experiments were also started by a precalcination stage from room temperature to the calcination temperature (1000°C) at 10°C/min . Then, the CO_2 pressure was increased up to 3 bar while the temperature was kept at 1000°C , after which the temperature was immediately decreased to 850°C at 10°C/min to carry out the carbonation stage under 3 bar.

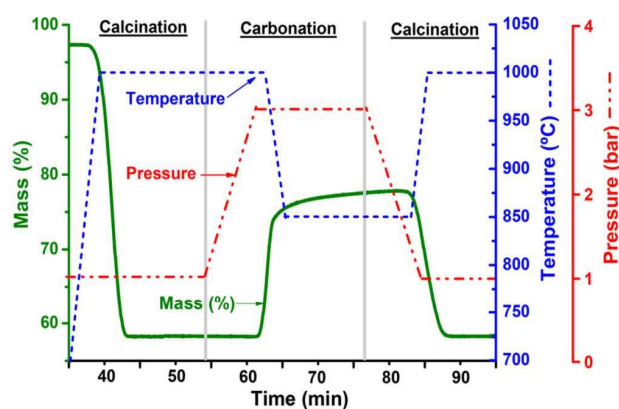


Figure 3. Time evolution of sample mass (%), temperature ($^\circ\text{C}$) and absolute pressure (bar) during a carbonation/calcination cycle under pure CO_2 for limestone. The carbonation stage was done in this example under 3 bar of pressure.

Following this protocol, carbonation was started once the pressure was set at 3 bar. An alternative procedure, as the one followed by Butler et al.¹⁵ by means of pressure swing, would have been to increase the pressure to 3 bar after the temperature is decreased to the target carbonation temperature (850°C) but, in that case, most of the carbonation would take place before reaching the target pressure of 3 bar, which does not adjust to practical conditions in the CaL application for energy storage. For these tests to have a practical utility, carbonation must be performed under high pressure to achieve a maximum thermoelectric efficiency according to simulations.

Once the carbonation stage had finished, the reactor absolute pressure was decreased to an absolute pressure of 1 bar, after which the temperature was increased to 1000°C for a new calcination stage. In order to avoid undesired effects due to CO_2 diffusion resistance across the bulk of the sample, small and similar masses (40 mg) were tested in all cases. Thus, optimum heat and mass transfer conditions as those existing in CFBs are mimicked in our setup.¹⁶

The morphology of the samples resulting after the CaL cycles was analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM) using a high-resolution HITACHI S4800 SEM-FEG microscope. Elemental composition analysis of the $\text{ZrO}_2/\text{CaCO}_3$ composite was carried out by means of focused ion beam scanning electron microscopy (FIB-SEM tomography) using a ZEISS AURIGA equipment. Full elemental composition analysis of the raw samples has been performed by X-ray microfluorescence using an Eagle III Micro XRF instrument (EDAX, New Jersey, USA) equipped with an X-ray anticathode 50 W rhodium tube and an energy dispersive X-ray detector and with a maximum operating potential of 40 keV and 1 mA. As shown in Table S1 (Supporting Information), the proportion of impurities present in the limestone and dolomite is (<0.6 – $0.7 \text{ wt } \%$), which suggests that these trace elements do not have a significant effect on the measured multicycle performance.

RESULTS AND DISCUSSION

In order to objectively assess the multicycle activity performance of the materials employed in our work, we have used the effective conversion X_{effN} , which is defined as the ratio of the mass of CaO converted in the carbonation reaction to the total sample mass before carbonation was started:

$$X_{\text{effN}} = \frac{m_{\text{carbN}} - m_N}{m_N} \cdot \frac{W_{\text{CaO}}}{W_{\text{CO}_2}} \quad (2)$$

where m_N is the total mass of the sample in the Nth cycle just before carbonation and after calcination (including CaO and MgO in the case of dolomite, and CaO and ZrO_2 for the composite), m_{carbN} is the sample mass once the carbonation stage is finished, and W_{CaO} (56 g/mol) and W_{CO_2} (44 g/mol)

are the molar masses of CaO and CO₂, respectively. The use of effective conversion, as opposed to CaO conversion, allows us to take into account the presence of inert oxides (MgO and ZrO₂ in this work) in the material, which have to be transported also in the practical application along with the active CaO.

Figure 4 shows a comparison of experimental data on the multicycle effective conversion measured for all samples at

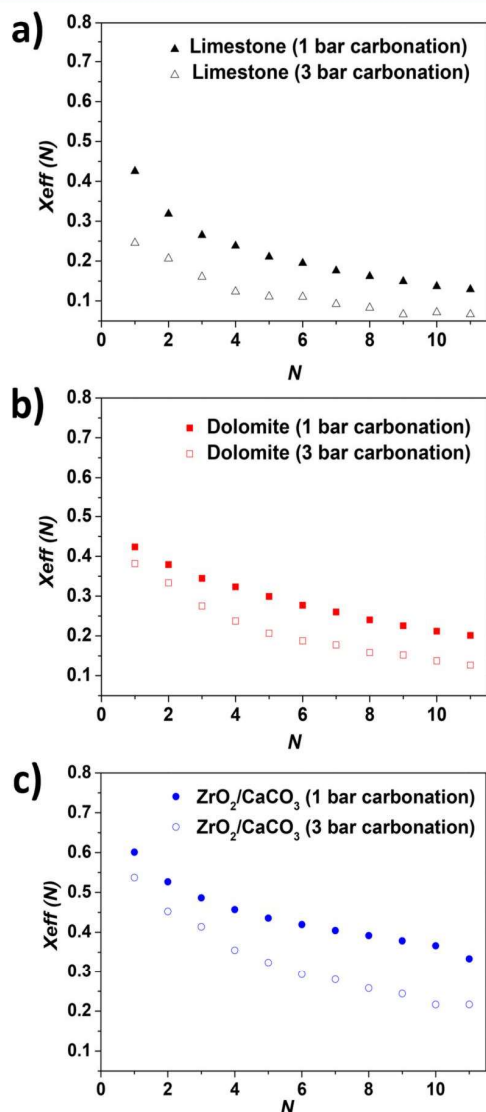


Figure 4. Multicycle effective conversion data for natural limestone (a), dolomite (b) and ZrO₂/CaCO₃ composite (c) samples as a function of the number of carbonation/calcination cycles carried out under atmospheric and high pressure carbonation as indicated (calcination in CO₂ at 1000 °C, carbonation under CO₂ at 850 °C either at 1 or 3 bar of absolute pressure).

different carbonation pressures (1 and 3 bar). A relevant observation is that the increase of the carbonation pressure hinders the multicycle activity. Figure 5a shows a comparison of multicycle conversion data measured for the three materials at high pressure carbonation. The relative decrease of conversion with respect to carbonation under 1 bar is shown in Figure 5b. As may be seen, the adverse effect of increasing the carbonation pressure becomes more noticeable in the case of limestone followed by dolomite. Comparatively higher values of

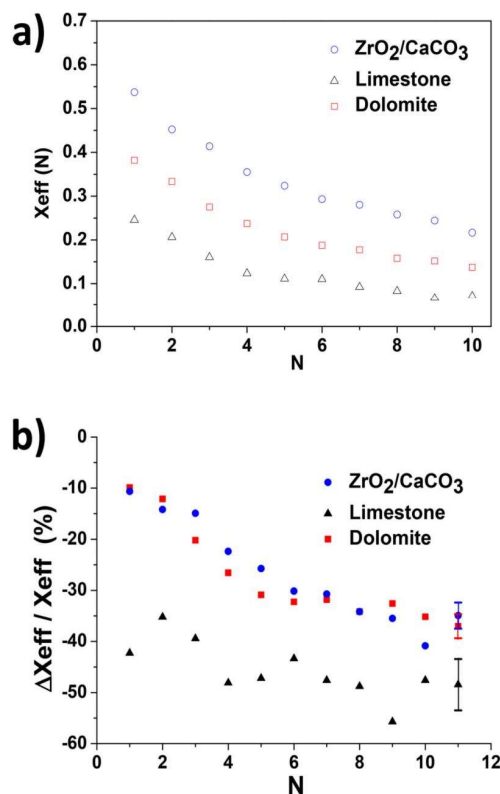


Figure 5. (a) Multicycle effective conversion data for natural limestone, dolomite and ZrO₂/CaCO₃ composite samples as a function of the number of carbonation/calcination cycles carried out under CaL-CSP storage conditions (calcination in CO₂ at 1000 °C, carbonation in CO₂ under 3 bar of pressure at 850 °C). (b) Relative decrease of effective conversion $[(X_{eff} \text{ under 3 bar} - X_{eff} \text{ under 1 bar}) / (X_{eff} \text{ under 1 bar})] \times 100$ as a function of the number of carbonation/calcination cycles carried out under CaL-CSP storage conditions (calcination in CO₂ at 1000 °C, carbonation under CO₂ at 850 °C either at 1 or 3 bar as indicated). The error bars show the data uncertainty.

conversion are measured for the ZrO₂/CaCO₃ composite under high pressure. Thus, the value of conversion under high pressure carbonation is $X_{effN} = 0.22$ for the composite compared to 0.15 for dolomite and just 0.07 for limestone. Interestingly, such notable improvement of performance under high pressure is obtained for the composite by adding just a 5% of mass of inert material (ZrO₂) to natural limestone.

Figure 6 shows the time evolution of effective conversion measured for each sample during the carbonation and calcination stages of the first and ninth cycles. As well-known from previous studies, carbonation is shown to proceed through two well differentiated phases.¹⁷ The first one is a rapid stage controlled by the reaction kinetics at the particles' surface¹⁸ whereas the following slower phase is limited by the diffusion of CO₂ across the product layer of CaCO₃. Figure 6 shows that the fast reaction phase under high pressure (3 bar) is notably hindered already from the first cycle for CaO derived from limestone, whereas such effect is not so significant for the composite and dolomite samples. This suggests that CaO grains suffer a notable sintering during this high temperature/high pressure stage. The presence of inert MgO grains in the case of dolomite and ZrO₂ grains in the case of the composite would mitigate sintering of the CaO grains. The thermograms in the ninth cycle (Figure 6) show that carbonation in the fast

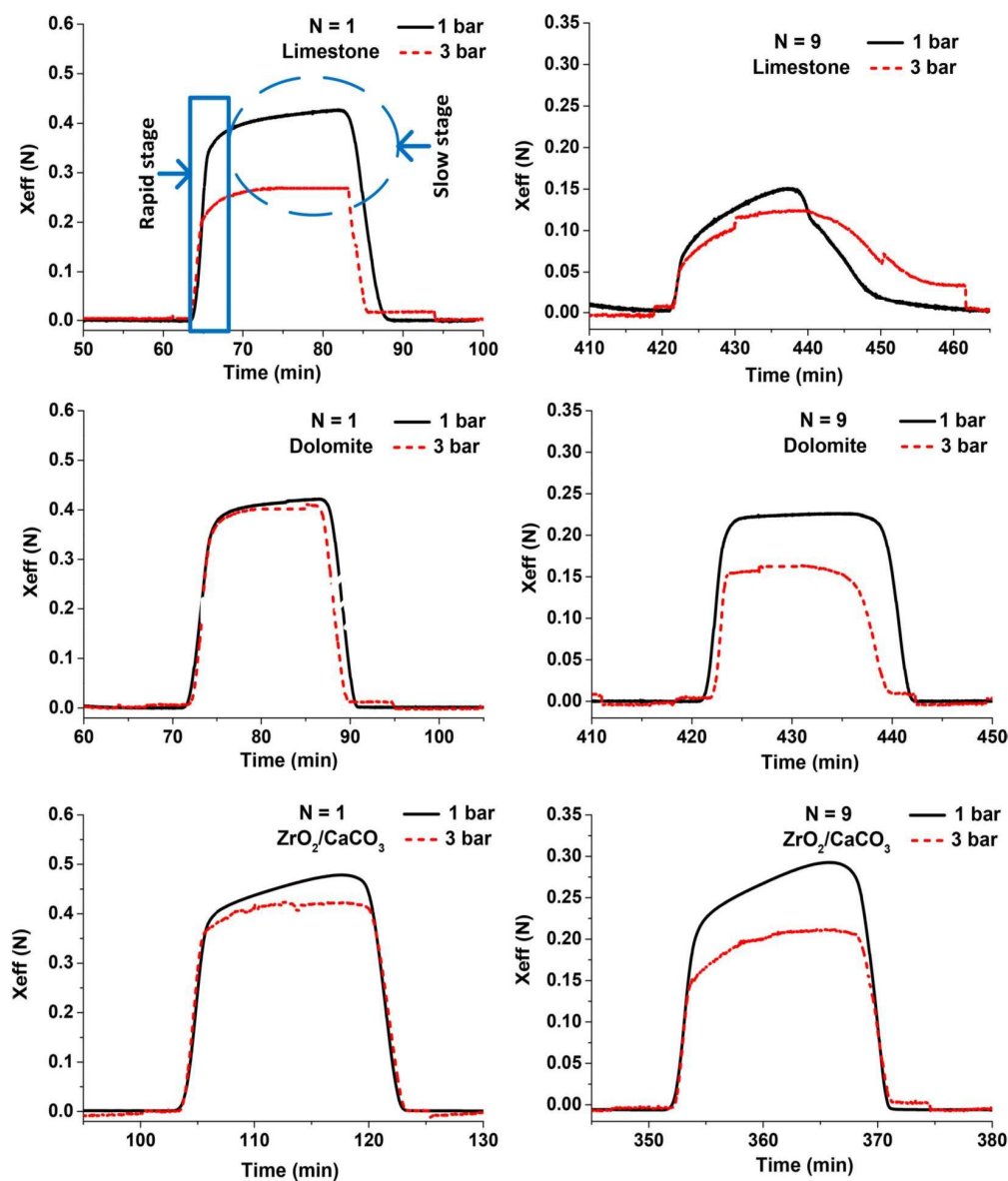


Figure 6. Time evolution of CaO conversion during the first and ninth cycle for calcination/carbonation tests carried out under CaL-CSP storage conditions (calcination in CO_2 at 1000°C , carbonation under CO_2 at 850°C either at absolute pressure of 1 or 3 bar as indicated).

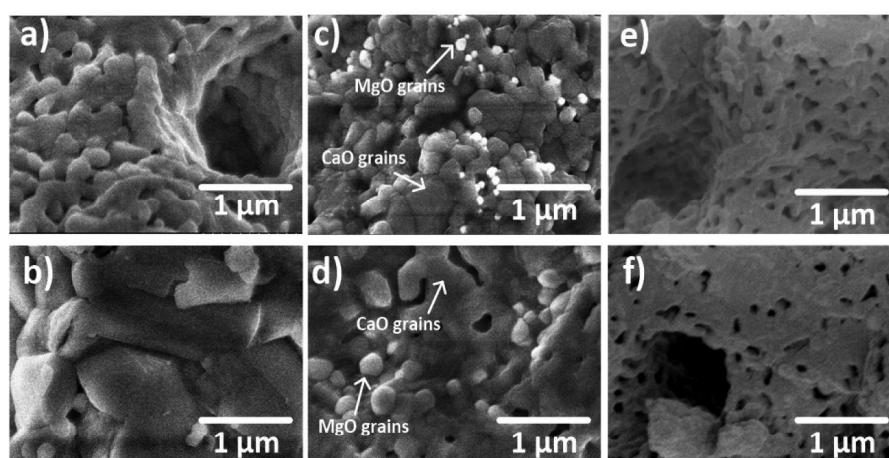


Figure 7. SEM micrographs of the samples derived from natural limestone (a, b), dolomite (c, d) and the $\text{ZrO}_2/\text{CaCO}_3$ composite (e, f) after the CaL cycles for carbonation at absolute pressure of 1 bar (a, c, e) and under 3 bar of CO_2 (b, d, f).

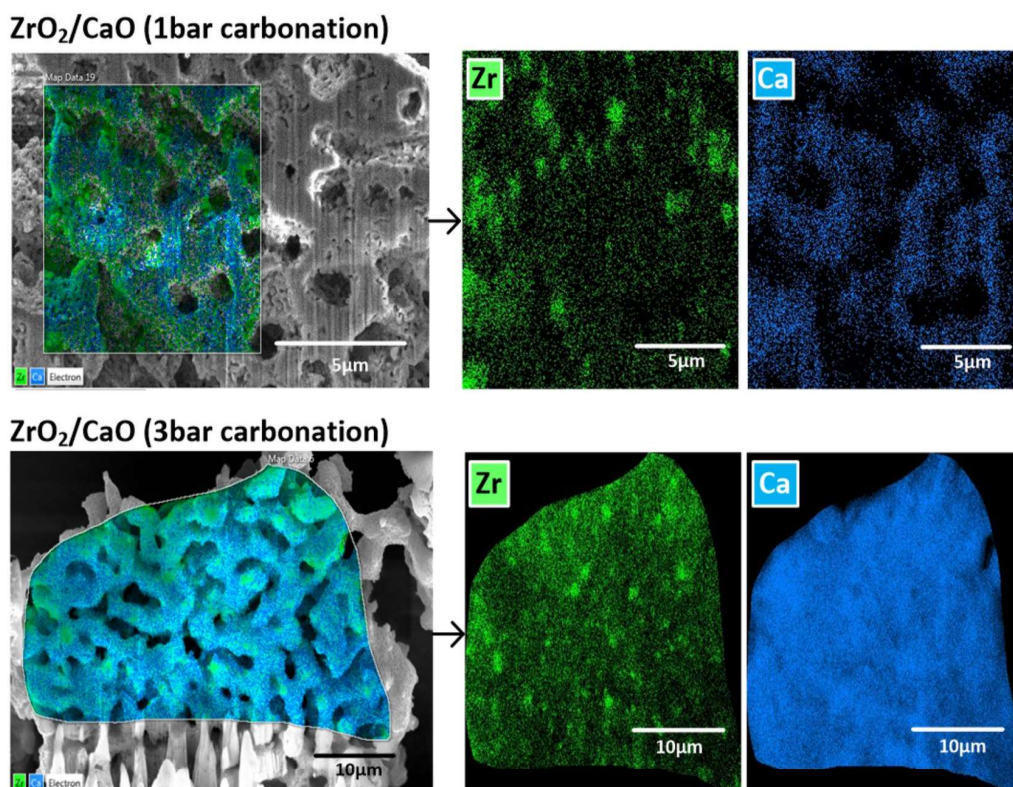


Figure 8. FIB-SEM tomography and compositional mappings for the Zr and Ca elements of the $\text{ZrO}_2/\text{CaCO}_3$ composite sample after the CaL cycles (ending in calcination) under absolute pressure of 1 and 3 bar of CO_2 .

reaction controlled phase is severely hampered for limestone. Note also that the calcination rate is also hindered for the sample carbonated under high pressure as would be expected from the enhancement of CaCO_3 crystallinity that would be caused by the high pressure and high temperature carbonation.¹⁹ As we have shown in previous studies there is a correlation between the degree of crystallinity of CaCO_3 and its calcination rate, the higher the crystallinity the slower the calcination.²⁰ Thus, after 11 cycles, calcination was incomplete in the residence time fixed despite the temperature used for calcination was quite high ($1000\text{ }^\circ\text{C}$), which prevented us from further testing in successive cycles. Achieving calcination temperatures higher than $1000\text{ }^\circ\text{C}$ from CSP is quite challenging technically, thus we stopped the tests after 11 cycles. Thus, the progressive slowdown of calcination as observed for limestone is also a relevant drawback for the CaL technology where both carbonation and calcination stages must proceed in short residence times.²¹ In the case of dolomite and the $\text{ZrO}_2/\text{CaCO}_3$ composite, the presence of impurities in the CaCO_3 crystal structure would allow decarbonation to proceed at a faster rate and this detrimental effect is not observed.

Figure 7 shows SEM pictures of cycled samples (CaL cycles ending in calcination). As may be seen, carbonation under 3 bar leads to a significant enhancement of CaO sintering and a reduction of porosity, especially in the case of limestone, which is consistent with the marked loss of activity derived from thermogravimetry (Figure 4). Thus, the size of the CaO grains, which is on the order of 100 nm for the samples cycled at absolute pressure of 1 bar (Figure 7a), is increased up to a few micrometers for the samples cycled under high pressure (Figure 7b). On the other hand, the degree of CaO sintering is comparatively mitigated for dolomite and the $\text{ZrO}_2/\text{CaCO}_3$

composite. Thus, our study shows that CaO sintering would be notably promoted as the pressure in the reactor is increased. Note that the rather high calcination temperature ($1000\text{ }^\circ\text{C}$) is close to the CaO Tamman temperature ($T_t \approx 1170\text{ }^\circ\text{C}$).¹¹ At this temperature (about one-half of the melting temperature in K), the atoms in the solid acquire sufficient energy for their bulk mobility to become notable. Furthermore, the high CO_2 pressure would promote the aggregation of the nascent CaO crystals as enhanced CO_2 adsorption in the solid surfaces leads to an increase of interparticle attractive forces.^{11,22} Thus, the presence of CO_2 when the pressure is increased just before carbonation and in the initial stage of carbonation would enhance sintering of the CaO grains, which would hinder carbonation in the fast reaction stage as shown in Figure 6 from the first cycle. Arguably, the inert MgO grains in the case of dolomite and ZrO_2 grains in the case of the composite would hinder aggregation of the nascent CaO crystals and their subsequent sintering. As the number of cycles evolves, such steric hindrance effect would lose efficiency as these inert grains become progressively segregated from the CaO skeleton. In addition, aggregation and sintering would be enhanced at high pressure by compressive forces.²³

Note in Figure 7d that the size of the MgO grains, which remain inert during the calcination/carbonation cycles, is increased under high pressure. This indicates that, regardless of the sintering mechanism associated with the CaCO_3/CaO transformation,¹⁸ sintering is also mechanically driven for dolomite at high temperature under a high pressure environment. In contrast, this effect is prevented by adding mechanically harder ZrO_2 to limestone (Figure 7e,f). Thus, the composite shows a higher porosity than the natural carbonates and less segregation of the inert grains, which would

explain the better performance of the material under CaL-CSP conditions studied in our work.

Figure 8 illustrates the FIB-SEM tomography and compositional mappings obtained for the $\text{ZrO}_2/\text{CaCO}_3$ composite samples that result after the CaL cycles (ending in calcination) with carbonations at absolute pressure of 1 bar and under 3 bar of CO_2 . As may be seen, the ZrO_2 grains remain homogeneously distributed in the solid structure in contrast with MgO grains in the case of dolomite, which segregate from the CaO skeleton. This homogeneous distribution of ZrO_2 in the CaO skeleton would prevent more effectively aggregation and sintering of the CaO grains.

Figure 9 shows SEM images of the CaO that results from the first calcination of limestone at 1000 °C under absolute

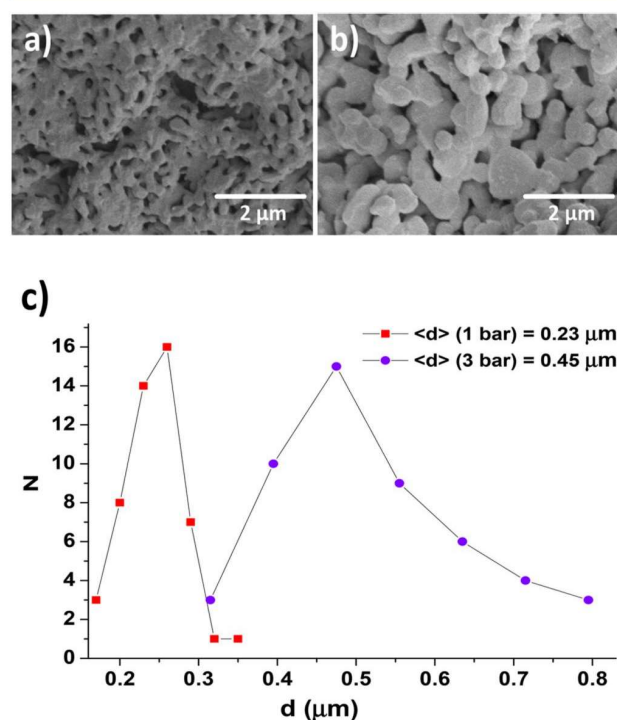


Figure 9. Top: SEM micrographs of CaO derived from natural limestone after calcination at 1000 °C under absolute pressure of 1 bar of CO_2 (a) and after calcination at 1000 °C under absolute pressure of 1 bar of CO_2 ending with an increase of pressure up to 3 bar (b). Bottom: CaO grain size distributions measured from the SEM images (c) (inset shows the average values).

pressure of 1 bar of CO_2 and after calcination under absolute pressure of 1 bar of CO_2 with an increase of the pressure up to 3 bar just before decreasing the temperature for carbonation in the first cycle. As discussed above, increasing pressure at the end of the calcination stage is necessary in order to guarantee carbonation at high pressure. It is shown in Figure 9 that such an increase of the reactor pressure at the end of the calcination stage, even for a short time period, promotes CaO sintering significantly, which would lead to a drop of conversion during the subsequent carbonation as observed in the first cycle (Figure 4). As shown in previous studies, limestone derived CaO conversion scales proportionally to the CaO specific surface area available for carbonation ($X \propto S$).^{17a,24} Unfortunately, the sample mass used in our tests is not large enough to carry out a sufficiently robust physisorption analysis to obtain the CaO specific surface area. Nevertheless, a rough

estimation may be inferred by approximating the CaO grains observed in the SEM images (Figure 9) to smooth spheres of average diameter d ,²⁵ which gives a specific surface area $S \sim 6/\rho d$, where $\rho = 3.37 \text{ g/cm}^3$ is the CaO solid density. The measured values of conversion in the first cycle for limestone derived CaO are $X_1(1 \text{ bar}) \approx 0.43$ and $X_1(3 \text{ bar}) \approx 0.25$, whereas the average CaO grain diameters (Figure 9) are $d(1 \text{ bar}) \approx 0.23 \mu\text{m}$ and $d(3 \text{ bar}) \approx 0.45 \mu\text{m}$. Thus, it is $X_1(1 \text{ bar})/X_1(3 \text{ bar}) \approx d(3 \text{ bar})/d(1 \text{ bar})$, which suggests that most of the hindering effect on carbonation takes place by enhanced CaO sintering at the end of the calcination stage when the reactor absolute pressure is increased just before carbonation.

Figure 10 shows SEM images of the samples after the CaL cycles (ending in carbonation). As can be observed, the carbonate layer built up in the carbonation stage is significantly sintered as would be expected since the Tamman temperature of CaCO_3 (around 500 °C) is well below the carbonation temperature used in our experiments (850 °C). Moreover, carbonation under high pressure leads to high compressive forces that would promote even further the sintering of the formed CaCO_3 , as demonstrated for other materials.²⁶ In this case, an additional effect of the marked CaCO_3 sintering is the notable segregation of the MgO grains in the dolomite sample (Figure 10d), which arguably mitigates the thermal stabilizing role of MgO . In contrast, segregation in the $\text{ZrO}_2/\text{CaCO}_3$ composite prepared by high energy milling is comparatively less marked as previously discussed. A further negative effect of the higher degree of CaCO_3 sintering under carbonation at high pressure (and therefore the increase of its crystallinity) is the progressive slowdown of decarbonation in the calcination stage (see Figure 6, cycle ninth for limestone), which would require increasing the calcination temperature even above 1000 °C for full calcination to be achieved. In the case of dolomite and the composite, the presence of inert grains would facilitate CO_2 desorption and decarbonation.²⁷ Accordingly, we observe that calcination takes place at a fast rate along all the cycles for dolomite and composite even in the case of high pressure tests.

A further relevant result obtained for the composite that may be inferred from the thermograms ($N = 9$ in Figure 6) is that the slow carbonation phase (limited by solid-state diffusion) is significantly promoted. This diffusion controlled contribution to carbonation would be favored by the presence of Zr impurities evenly distributed in the CaO solid structure.²⁸ Thus, carbonation could be further enhanced by prolonging the solids residence time in the carbonator.

In our work, we also tried to characterize the cycled samples by means of XRD and BET surface area analysis by N_2 sorption. The resulting coherent crystal length was beyond the maximum measurable (around 100 nm) and the surface area was about or below the measurement accuracy (around $1 \text{ m}^2/\text{g}$).

CONCLUSIONS

This work analyzes the multicycle activity of natural carbonates (limestone and dolomite) and a composite (5 wt % ZrO_2 and 95 wt % natural limestone) prepared by high energy mechanical milling for their use in the Calcium-Looping process to store energy in Concentrated Solar Power plants. The CaL-CSP integration studied in our work involves the cyclic calcination/carbonation of CaCO_3 under pure CO_2 at high temperature. According to the proposed scheme elsewhere, the excess CO_2 over the stoichiometric ratio effluent from the carbonator would be used by a gas turbine to generate electricity in a

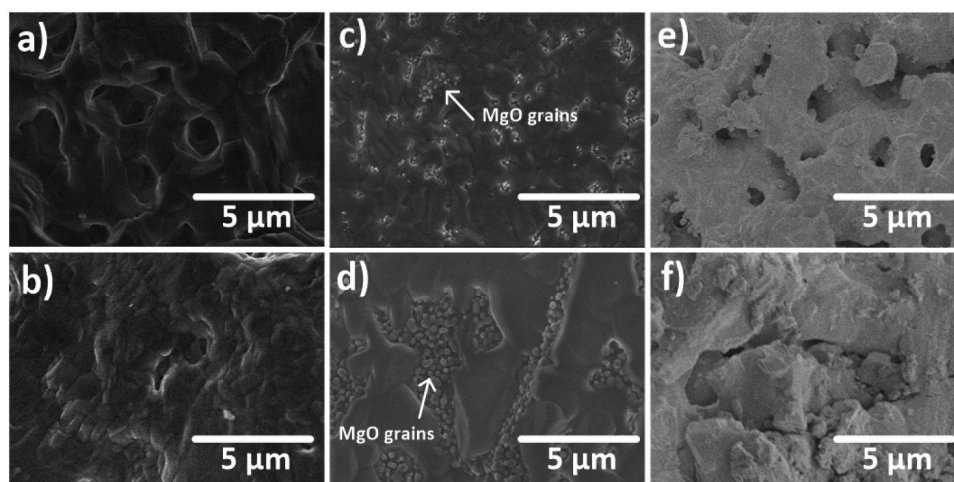


Figure 10. SEM micrographs of samples after the CaL cycles (ending in carbonation) for natural limestone (a, b), dolomite (c, d) and $\text{ZrO}_2/\text{CaCO}_3$ composite (e, f). Carbonation under absolute pressure of 1 bar (a, c, e) and 3 bar (b, d, f).

closed cycle. Thus, carbonation would be ideally carried out under high pressure to improve the thermoelectric conversion efficiency. If just one reactor is used for both reactions to reduce capital costs, the absolute pressure of 1 bar must be increased up to the target high pressure for carbonation at the end of the calcination stage just before carbonation. Our thermogravimetric analysis results show that the multicycle CaO activity would be hindered in this short transient stage if the reactor pressure is increased just up to 3 bar. CaO sintering is notably promoted by the increase of pressure, which hampers the activity of the regenerated CaO. Moreover, the formed CaCO_3 during carbonation at high pressure is also notably sintered, which hinders decarbonation and CaO regeneration. Thus, the CaL multicycle performance of the samples analyzed is negatively affected by an increase of the reactor pressure. The presence of MgO inert grains in the case of dolomite is shown to mitigate CaO sintering, which reduces the loss of CaO reactivity and facilitates decarbonation. Nonetheless, an increase of the reactor pressure promotes a progressive MgO–CaO segregation mainly during the carbonation stage at high pressure and temperatures well over the CaCO_3 Tamman temperature, which hampers the enhanced performance of dolomite as the number of cycles is increased. A $\text{ZrO}_2/\text{CaCO}_3$ composite with a small mass percentage of inert solids (5 wt %) shows an enhanced conversion for both carbonation under absolute pressure of 1 and 3 bar. As inferred from the microscopy analysis, segregation of the inert grains is less marked in this composite as compared to dolomite, which would explain its superior performance. However, conversion drops at a similar rate with the number of cycles for both materials. Thus, the mechanism responsible for the progressive loss of conversion during cycling affects to a similar extent to both materials.

A detailed assessment on the implications for industrial scale deployment of our results is beyond the scope of our study. Nonetheless, we may use the values of conversion measured in the present work as affected by the reactor pressure to calculate the thermoelectric efficiency (η) according to the CaL–CSP integration model reported by our group elsewhere for limestone.^{7a} Thus, for a fixed pressure ratio $\text{PR} = 3$ (ratio of carbonator pressure to turbine outlet pressure) and a value of conversion $X = 0.13$, as measured in our work for limestone at $N = 11$ when carbonation is carried out at 1 bar, would yield

$\eta = 38\%$. The decrease of conversion down to $X = 0.06$ when carbonation is carried out at 3 bar leads to a drop of efficiency by two percent points ($\eta = 36\%$). From the technical point of view, expanding to $P = 0.333$ bar (when carbonation is carried out at 1 bar) would require a more complex design since heat exchangers, pipelines and other elements should work under low pressure. On the other hand, carrying out carbonation under atmospheric pressure would avoid the use of expensive lock-hoppers while the carbonator operation would be easier. A full techno-economic analysis remains to be carried out for an accurate evaluation of the conditions that maximize efficiency while technological complexity and costs are minimized. Taking into account the improvement of conversion observed in our work for dolomite and the $\text{ZrO}_2/\text{CaCO}_3$ composite compared to limestone it would be also useful to extend the integration model reported in ref 7a to the use of these materials.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b00981.

Elemental composition measured by X-ray Fluorescence; Particle Size Distributions measured by means laser diffractometry; Calibration curve of the homemade thermobalance (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*Prof. J. M. Valverde. Tel.: +34 954550960. Fax: +34 954239434. E-mail: jmillan@us.es.

ORCID

Antonio Perejon: 0000-0002-5525-2227

Jose Manuel Valverde: 0000-0002-2345-8888

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Spanish Government Agency Ministerio de Economía y Competitividad (Contracts CTQ2014-52763-C2 and CTQ2017-83602-C2, FEDER funds). The Microscopy service of the Innovation, Technology

and Research Center of the University of Seville (CITIUS) is gratefully acknowledged and, in particular, the valuable help of Dr. Francisco Varela. The authors also thank VPPI-US for the AP current contract.

REFERENCES

- (1) (a) Zhang, H. L.; Baeyens, J.; Degève, J.; Cacères, G. Concentrated solar power plants: Review and design methodology. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2013**, *22*, 466–481. (b) Fernández, A. G.; Ushak, S.; Galleguillos, H.; Pérez, F. J. Development of new molten salts with LiNO₃ and Ca(NO₃)₂ for energy storage in CSP plants. *Appl. Energy* **2014**, *119*, 131–140. (c) Sang, L.; Cai, M.; Zhao, Y.; Ren, N.; Wu, Y.; Burda, C. Mixed metal carbonates/hydroxides for concentrating solar power analyzed with DSC and XRD. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2015**, *140*, 167–173. (d) Wu, Y.-t.; Li, Y.; Ren, N.; Ma, C.-f. Improving the thermal properties of NaNO₃-KNO₃ for concentrating solar power by adding additives. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2017**, *160*, 263–268.
- (2) (a) Barlev, D.; Vidu, R.; Stroeve, P. Innovation in concentrated solar power. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, *95* (10), 2703–2725. (b) Kuravi, S.; Trahan, J.; Goswami, D. Y.; Rahman, M. M.; Stefanakos, E. K. Thermal energy storage technologies and systems for concentrating solar power plants. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2013**, *39* (4), 285–319. (c) Siva Reddy, V.; Kaushik, S. C.; Ranjan, K. R.; Tyagi, S. K. State-of-the-art of solar thermal power plants—A review. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2013**, *27*, 258–273. (d) Jemmal, Y.; Zari, N.; Maaroufi, M. Thermophysical and chemical analysis of gneiss rock as low cost candidate material for thermal energy storage in concentrated solar power plants. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2016**, *157*, 377–382.
- (3) (a) Pardo, P.; Deydier, A.; Anxionnaz-Minvielle, Z.; Rougé, S.; Cabassud, M.; Cognet, P. A review on high temperature thermochemical heat energy storage. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2014**, *32*, 591–610. (b) Li, T. X.; Wu, S.; Yan, T.; Xu, J. X.; Wang, R. Z. A novel solid–gas thermochemical multilevel sorption thermal battery for cascaded solar thermal energy storage. *Appl. Energy* **2016**, *161*, 1–10.
- (4) (a) N'Tsoukpoe, K. E.; Liu, H.; Le Pierrès, N.; Luo, L. A review on long-term sorption solar energy storage. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2009**, *13* (9), 2385–2396. (b) Mahlia, T. M. I.; Saktisadhan, T. J.; Jannifar, A.; Hasan, M. H.; Matseelar, H. S. C. A review of available methods and development on energy storage; technology update. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2014**, *33*, 532–545.
- (5) (a) Edwards, S. E. B.; Materic, V. Calcium looping in solar power generation plants. *Sol. Energy* **2012**, *86* (9), 2494–2503. (b) Sakellariou, K. G.; Karagiannakis, G.; Criado, Y. A.; Konstandopoulos, A. G. Calcium oxide based materials for thermochemical heat storage in concentrated solar power plants. *Sol. Energy* **2015**, *122*, 215–230.
- (6) (a) Barker, R. REVERSIBILITY OF REACTION CaCO₃ REVERSIBLE CAO+CO₂. *J. Appl. Chem. Biotechnol.* **1973**, *23* (10), 733–742. (b) Barker, R. The reactivity of calcium oxide towards carbon dioxide and its use for energy storage. *J. Appl. Chem. Biotechnol.* **1974**, *24* (4–5), 221–227. (c) Flamant, G.; Hernandez, D.; Bonet, C.; Traverse, J.-P. Experimental aspects of the thermochemical conversion of solar energy; Decarbonation of CaCO₃. *Sol. Energy* **1980**, *24* (4), 385–395.
- (7) (a) Chacartegui, R.; Alovio, A.; Ortiz, C.; Valverde, J. M.; Verda, V.; Becerra, J. A. Thermochemical energy storage of concentrated solar power by integration of the calcium looping process and a CO₂ power cycle. *Appl. Energy* **2016**, *173*, 589–605. (b) Cot-Gores, J.; Castell, A.; Cabeza, L. F. Thermochemical energy storage and conversion: A-state-of-the-art review of the experimental research under practical conditions. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2012**, *16* (7), 5207–5224. (c) Chacartegui, R.; et al. Sistema de almacenamiento de energía termoquímica a partir fuente térmica a media temperatura basado en la integración de ciclo calcinación-carbonatación (Calcium Looping) y ciclo cerrado de potencia de CO₂. Patent P201500493, .
- (8) Ortega-Fernández, I.; Calvet, N.; Gil, A.; Rodríguez-Aseguinolaza, J.; Faik, A.; D'Aguanno, B. Thermophysical characterization of a by-product from the steel industry to be used as a sustainable and low-cost thermal energy storage material. *Energy* **2015**, *89*, 601–609.
- (9) Blamey, J.; Anthony, E. J.; Wang, J.; Fennell, P. S. The calcium looping cycle for large-scale CO₂ capture. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2010**, *36* (2), 260–279.
- (10) Ball, R. Using the second law first: Improving the thermodynamic efficiency of carbon dioxide separation from gas streams in an Endex calcium looping system. *Appl. Therm. Eng.* **2015**, *74* (Supplement C), 194–201.
- (11) Kierzkowska, A. M.; Pacciani, R.; Mueller, C. R. CaO-Based CO₂ Sorbents: From Fundamentals to the Development of New, Highly Effective Materials. *ChemSusChem* **2013**, *6* (7), 1130–1148.
- (12) Garcia-Labiano, F.; Abad, A.; de Diego, L. F.; Gayan, P.; Adanez, J. Calcination of calcium-based sorbents at pressure in a broad range of CO₂ concentrations. *Chem. Eng. Sci.* **2002**, *57* (13), 2381–2393.
- (13) Baker, E. H. 87. The calcium oxide-carbon dioxide system in the pressure range 1–300 atm. *J. Chem. Soc.* **1962**, *0*, 464–470.
- (14) Kyaw, K.; Kubota, M.; Watanabe, F.; Matsuda, H.; Hasatani, M. Study of Carbonation of CaO for High Temperature Thermal Energy Storage. *J. Chem. Eng. Jpn.* **1998**, *31* (2), 281–284.
- (15) Butler, J. W.; Lim, C. J.; Grace, J. R. CO₂ capture capacity of CaO in long series of pressure swing sorption cycles. *Chem. Eng. Res. Des.* **2011**, *89* (9), 1794–1804.
- (16) Yates, J. G.; Lettieri, P. *Fluidized-Bed Reactors: Processes and Operating Conditions*; Springer, 2016.
- (17) (a) Valverde, J. M. A model on the CaO multicyclic conversion in the Ca-looping process. *Chem. Eng. J.* **2013**, *228*, 1195–1206. (b) Sun, Z.; Luo, S.; Qi, P.; Fan, L.-S. Ionic diffusion through Calcite (CaCO₃) layer during the reaction of CaO and CO₂. *Chem. Eng. Sci.* **2012**, *81*, 164–168.
- (18) Alovio, A.; Chacartegui, R.; Ortiz, C.; Valverde, J. M.; Verda, V. Optimizing the CSP-Calcium Looping integration for Thermochemical Energy Storage. *Energy Convers. Manage.* **2017**, *136*, 85–98.
- (19) Larker, H. T. RECENT ADVANCES IN HOT ISOSTATIC PRESSING PROCESSES FOR HIGH-PERFORMANCE CERAMICS. *Mater. Sci. Eng.* **1985**, *71* (1–2), 329–332.
- (20) Valverde, J. M.; Sanchez-Jimenez, P. E.; Perez-Maqueda, L. A. Relevant Influence of Limestone Crystallinity on CO₂ Capture in The Ca-Looping Technology at Realistic Calcination Conditions. *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *48* (16), 9882–9889.
- (21) Perejón, A.; Romeo, L. M.; Lara, Y.; Lisbona, P.; Martínez, A.; Valverde, J. M. The Calcium-Looping technology for CO₂ capture: On the important roles of energy integration and sorbent behavior. *Appl. Energy* **2016**, *162*, 787–807.
- (22) Sánchez-Jiménez, P. E.; Valverde, J. M.; Perejón, A.; de la Calle, A.; Medina, S.; Pérez-Maqueda, L. A. Influence of Ball Milling on CaO Crystal Growth During Limestone and Dolomite Calcination: Effect on CO₂ Capture at Calcium Looping Conditions. *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16* (12), 7025–7036.
- (23) Butler, J. W.; Lim, C. J.; Grace, J. R. CO₂ capture capacity of CaO in long series of pressure swing sorption cycles. *Chemical Engineering Research & Design* **2011**, *89* (9), 1794–1804.
- (24) Grasa, G. S.; Abanades, J. C. CO₂ Capture Capacity of CaO in Long Series of Carbonation/Calcination Cycles. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45* (26), 8846–8851.
- (25) Borgwardt, R. H. Calcium oxide sintering in atmospheres containing water and carbon dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1989**, *28* (4), 493–500.
- (26) German, R. M. *Sintering theory and practice*; Wiley, 1996.
- (27) de la Calle Martos, A.; Valverde, J. M.; Sanchez-Jimenez, P. E.; Perejón, A.; Garcia-Garrido, C.; Perez-Maqueda, L. A. Effect of dolomite decomposition under CO₂ on its multicycle CO₂ capture behaviour under calcium looping conditions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (24), 16325–16336.
- (28) (a) Anderson, T. F. Self-diffusion of carbon and oxygen in calcite by isotope exchange with carbon dioxide. *Journal of Geophysical Research* **1969**, *74* (15), 3918–3932. (b) Anderson, T. F. Self-diffusion

of carbon and oxygen in dolomite. *Journal of Geophysical Research* 1972, 77 (5), 857–861.